

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

PREKONCENTRAČNÍ TECHNIKY PRO STANOVENÍ URANU S
VYUŽITÍM MODIFIKOVANÝCH SORBENTŮ.

DIZERTAČNÍ PRÁCE

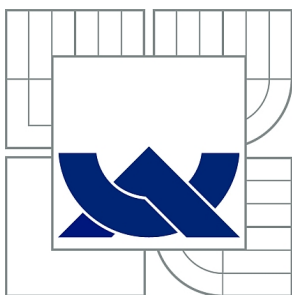
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

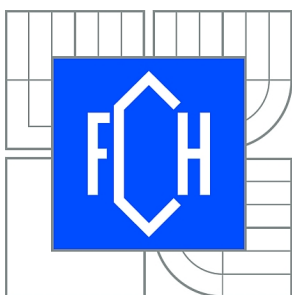
Ing. MARTIN MOOS

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

PREKONCENTRAČNÍ TECHNIKY PRO STANOVENÍ URANU S VYUŽITÍM MODIFIKOVANÝCH SORBENTŮ.

PRECONCENTRATION TECHNIQUES FOR DETERMINATION OF URANIUM USING THE
MODIFIED SORBENTS.

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. MARTIN MOOS

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. LUMÍR SOMMER, DrSc.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce:	FCH-DIZ0030/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Ing. Martin Moos	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (P2805)	
Studijní obor:	Chemie životního prostředí (2805V003)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Lumír Sommer, DrSc.	
Konzultanti:		

Název dizertační práce:

Prekoncentrační techniky pro stanovení uranu s využitím modifikovaných sorbentů.

Zadání dizertační práce:

- 1) Optimalizace metody pro stanovení uranu pomocí ICP-OES.
- 2) Optimalizace metody pro stanovení uranu pomocí ICP-MS.
- 3) Optimalizace sorpčního postupu.
- 4) Aplikace prekoncentrační techniky pro uran (VI) na reálné vzorky.

Termín odevzdání dizertační práce: 7.1.2011

Dizertační práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

Ing. Martin Moos
Student(ka)

prof. RNDr. Lumír Sommer, DrSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

SOUHRN:

Práce byla zaměřena na prekoncentrační techniky pro stanovení uranu na modifikovaných sorbentech, s finálním využitím ICP-OES a ICP-MS. Stanovení uranu bylo provedeno na ICP-OES při vlnové délce 385,958 nm. Byly nastaveny optimální provozní parametry přístroje, vyšetřen vliv minerálních kyselin (HCl, HNO₃), tenzidů (Septonexu, Ajatinu) a organických činidel (4-(2-pyridylazo)resorcinolu, Ammonium pyrrolidindithiokarbamidátu, 8-hydroxychinolin-5-sulfonové kyseliny a 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny). Pro analýzu vzorků pomocí ICP-MS byl vybrán izotop ²³⁸U, jako interní standard byl použit ²⁰⁹Bi (200 µg·l⁻¹). Pro prekoncentraci uranu (VI) byly použity modifikované silikagely (Silikagel-C18, C8 a Fenyl) a dva typy Amberlitů XAD 4 a XAD 16. Komerčně vyráběné Amberlity byly upraveny sušením při 100°C (24 hod), následně pomlety, a z pomletého sorbentu byla vybrána frakce 0,32-0,63 µm. Takto získaný sorbent byl aktivován v metanolu. Kondicionace Amberlitů provedena deionizovanou vodou a Septonexem (5·10⁻³ mol·l⁻¹) při pH 8. Samotná sorpce uranu (VI) probíhala optimálně při pH 8 v přítomnosti 4-(2-pyridylazo)resorcinolu nebo ammonium pyrrolidindithiokarbamidátu u Amberlitu XAD 16 ještě 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny, vše v optimálním pětinasobném hmotnostním nadbytku ke koncentraci uranu (VI). Pro opětovnou eluci byla optimální směs acetonu s 1 mol·l⁻¹ HNO₃ v poměru 1:1. Aceton byl posléze z eluátu odpařen a finální analýza provedena pomocí ICP-OES. Při prekoncentraci uranu (VI) s využitím sorbentu Silikagel-C18 byla kondicionace provedena etanolem, deionizovanou vodou a Zephyraminu (5·10⁻⁴ mol·l⁻¹) při pH 8. Pro Silikagel-C8 a Silikagel-Fenyl byla použita stejná kondicionace pouze bez Zephyraminu. Při použití sorbentu Silikagel-C18 poskytovala nejvyšší sorpční účinnost 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonová kyselina, při použití Silikagelu-C8 ammonium pyrrolidindithiokarbamidát a pro Silikagel-Fenyl 8-hydroxychinolin-5-sulfonová kyselina, vše optimálně v pětinasobku hmotnostní koncentrace uranu (VI) při pH 8. Optimální eluce provedena směsí acetonu a etanolu v poměru 1:1 v přítomnosti 1 mol·l⁻¹ HCl, u všech modifikovaných silikagelů. Aceton a etanol byl z eluátu odstraněn odpařením a finální analýza uranu provedena pomocí ICP-MS. Nejlépe se osvědčil sorbent silikagel-C18 v přítomnosti Zephyraminu a 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny. Tato sorpce probíhala také v přítomnosti 20 µg·l⁻¹ mikroelementů (Be, V, Co, Ni, Y, Pb, Th, Cd) a v přítomnosti definovaného nadbytku K, Na, Ca, Mg, Al a Fe. Přímá analýza uranu byla provedena u vzorku vody z řeky Ploučnice a z Turonské zvodně s obsahem uranu 3,5 a 19,3 µg·l⁻¹. Ostatní studované vody vyžadovaly prekoncentraci uranu (VI) na sorbentu Silikagel-C18 v přítomnosti 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny a Zephyraminu. Výsledky analýzy dávaly statisticky uspokojivé výsledky, které potvrdilo i použití standardního přídávku 20 µg·l⁻¹.

KLÍČOVÁ SLOVA: URAN, SPE, ICP-MS, ICP-OES

SUMMARY:

The work has been focused on the preconcentration techniques for determination of uranium on the modified sorbent, with the final use of ICP-OES and ICP-MS. First ICP-OES at a wavelength of 385.958 nm was used for determination of uranium. Parameters were optimized and the effect of mineral acids (HCl, HNO₃), tensides (Septonex, Ajatin) and organic reagents like 4-(2-pyridylazo)resorcinol, ammonium pyrrolidinedithiocarbamate, 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid and 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulphonic acid) was observed. For ICP-MS an isotope ²³⁸U was chosen. As an internal standard ²⁰⁹Bi (200 µg·l⁻¹) was used. Modified silica gel was used (Silicagel tethered with C18, C8 alkyls and phenyl) and two types of Amberlite XAD 4 and XAD 16 for the preconcentration of uranium (VI). Commercially produced Amberlite was modified as follows: Drying at 100 °C (24 hours), milled, minced sorbent was selected and fractionated to particles size ranging from 0.32 to 0.63 µm and finally activated in methanol. The deionised water and Septonex (5·10⁻³ mol·l⁻¹) at pH 8 were used for Amberlite conditioning. The optimal sorption of uranium (VI) proceeded at pH 8 in the presence of 4-(2-pyridylazo)resorcinol or ammonium pyrrolidinedithiocarbamate with Amberlite XAD-16 moreover with 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulphonic acid. All organic reagents have mass concentration five time larger than uranium. For the elution of uranium the mixture of 1 mol·l⁻¹ HNO₃ with acetone (ratio of 1:1) was used. Acetone was evaporated and the final analysis performed using ICP-OES. The preconcentration of uranium (VI) using Silicagel-C18 conditioning was performed with ethanol, deionised water and Zephyraminu (5·10⁻⁴ mol·l⁻¹) at pH 8. For the Silica-C8 and Silicagel-Phenyl the same conditioning procedure without zephyramin was used. Silica-C18 had the highest sorption efficiency with 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulphonic acid, Silicagel-C8 with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate and Silicagel-Phenyl with 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid, all organic reagents have mass concentration five time larger than uranium concentration. As an optimal elution mixture acetone and ethanol (ratio of 1:1) in the presence of 1 mol·l⁻¹ HCl was evaluated. Acetone and ethanol was evaporated and the final analysis was performed using ICP-MS. Silicagel-C18 was evaluate as the most effective in the presence of zephyramin and 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulphonic acid. Sorption was also tested in the presence of 20 µg·l⁻¹ microelements (Be, V, Co, Ni, Y, Pb, Th, Cd) and in the presence of a defined concentrations of K, Na, Ca, Mg, Al and Fe. Direct analysis of uranium was carried out on samples of water from the river Ploucnice and Turonian aquifers containing uranium, 3,5 and 19,3 µg·l⁻¹. Different type of water required preconcentration of uranium (VI) on Silica-C18 in the presence of 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulphonic acid and zephyramin. The analysis results gave statistically satisfactory results, which were confirmed using standard addition of 20 µg·l⁻¹.

KEY WORDS: URANIUM, SPE, ICP-MS, ICP-OES

MOOS M. Prekoncentrační techniky pro stanovení uranu s využitím modifikovaných sorbentů, Brno, 2010. 115 s. Disertační práce na Fakultě chemické, Vysokého učení technického v Brně, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí disertační práce Prof. RNDr. Lumír Sommer, DrSc.

PROHLÁŠENÍ:

Tímto prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Disertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího disertační práce a děkana FCH VUT.

.....
Martin Moos

PODĚKOVÁNÍ:

Chtěl bych poděkovat mému vedoucímu disertační práce Prof. RNDr. Lumíru Sommerovi, DrSc. za odborné rady a všestrannou pomoc při řešení mé disertační práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Zuzaně Holubové, Ing. Kristýně Urbánkové Ph.D., Ing. Kateřině Fiore Ph.D a Ing. Lukáši Recmanovi Ph.D za nevšední spolupráci a pomoc. Taktéž bych rád poděkoval RNDr. Jaroslavu Megovi, Ph.D. za konzultace na poli statistického zpracování dat a v neposlední řadě paní Jitce Pochopové za poskytnutou pomoc při řešení některých technických problémů.

OBSAH:

ÚVOD:	11
TEORETICKÁ ČÁST	12
1 ZÁKLADNÍ PRINCIPY EXTRAKCE PEVNOU FÁZÍ (SPE) [1-6]	12
1.1 Retence prvku na sorbentu	13
1.1.1 Adsorpce	13
1.1.2 Chelatace (vznik chelátu analytu)	13
1.1.3 Vazba pomocí iontového páru	14
1.1.4 Ionťová výměna	14
2 TECHNICKÉ PROVEDENÍ SPE [1,2,4,5]	14
2.1 Kolonky pro SPE	15
2.2 Injekční stříkačky jako kolonky pro SPE	15
2.3 SPE disky (membrány)	15
3 PREKONCENTRACE KOVŮ SE ZAMĚŘENÍM NA URAN	16
3.1 Prekoncentrace uranu s využitím extrakce v systému kapalina-kapalina [11]	16
3.2 Prekoncentrace uranu s využitím ionťové výměny (IE)	16
3.3 Extrakce pomocí extrakční chromatografie	17
3.3.1 Prekoncentrace uranu s využitím extrakční chromatografie	17
3.4 Flotace	17
3.5 Adsorpční akumulace	17
3.5.1 Prekoncentrace uranu pomocí adsorpční akumulace	18
3.6 Extrakce tuhý fází (SPE)	18
3.6.1 Výběr vhodného sorbentu	18
3.6.2 Sorbenty na organické bázi	19
3.6.2.1 Amberlit XAD (Polystyren-divinylbenzenénové pryskyřice)	19
Prekoncentrace, separace uranu s využitím XAD	19
3.6.2.2 Polyuretanové pěny (PUF)	22
Prekoncentrace a separace uranu s využitím PUF	22
3.6.2.3 Další polymerní sorbenty	23
Prekoncentrace a separace uranu s využitím dalších polymerních sorbentů	23
3.6.2.4 Ionťově vtištěné polymery (Ion imprinted polymers-IIPs)	23
3.6.3 Sorbenty na anorganické bázi [2,3]	24
3.6.3.1 Silikagel a jeho modifikace	25
Normální fáze	25
Reverzní fáze	26
Ionťová výměna	26
3.6.3.2 Aktivní uhlí	27
4 STANOVENÍ URANU S VYUŽITÍM ATOMOVÉ SPEKTROSKOPIE	30

4.1	<i>Plamenová atomová absorpční spektrometrie</i>	30
4.1.1	Využití FAAS pro stanovení uranu	30
4.2	<i>Atomová absorpce s elektrotermickou atomizací</i>	31
4.2.1	Využití ET-AAS pro stanovení uranu	31
4.3	<i>Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem</i>	32
4.3.1	Výběr spektrální čáry pro stanovení uranu pomocí ICP-OES	32
4.3.2	Interference dalších prvků při stanovení uranu pomocí ICP-OES	32
4.3.3	Vliv kyseliny na stanovení uranu pomocí ICP	33
4.4	<i>Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem</i>	33
4.4.1	Interference při stanovení uranu pomocí ICP-MS	33
4.4.2	Vliv rozpuštěných solí, pevných částic a dalších látek na ICP-MS	34
4.4.3	Citlivost ICP-MS	34
CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE		35
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST		36
5	POUŽITÉ PŘÍSTROJE A CHEMIKÁLIE	36
5.1	<i>Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)</i>	36
	ICP spektrometr IRIS AP	36
	ICP spektrometr JY 170 Ultratrace	36
5.2	<i>Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)</i>	36
5.3	<i>Sorpční aparatura</i>	37
6	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ROZTOKY	37
6.1.1	Standardy	37
6.1.2	Sorbenty	38
6.1.2.1	<i>Silikagel-C18 (Phenomenex, Torrance, California, USA)</i>	38
6.1.2.2	<i>Silikagel-C8 (Phenomenex, Torrance, California, USA)</i>	38
6.1.2.3	<i>Silikagel-Fenyl (Tessek, Praha, ČR)</i>	38
6.1.2.4	<i>Amberlit XAD (Aldrich, Steinheim, SRN)</i>	38
	Amberlite XAD 4	38
	Amberlite XAD 16	39
6.1.3	Tenzidy	39
6.1.3.1	<i>Kationtové</i>	39
6.1.3.2	<i>Aniontové</i>	39
6.1.4	Organická činidla	40
6.1.4.1	<i>Ammonium pyrrolidindithiokarbamidát (Aldrich, Steinheim, SRN)</i>	40
6.1.4.2	<i>8-hydroxychinolin-5-sulfonová kyselina (Aldrich, Steinheim, SRN)</i>	40
6.1.4.3	<i>Sodná sůl 1,2-dihydroxyantrachinonu-3-sulfonové kyseliny (Aldrich, Steinheim, SRN)</i>	40
6.1.4.4	<i>4-(2-pyridylazo)resorcinol (Aldrich, Steinheim, SRN)</i>	40

6.1.5	Ostatní chemikálie	40
7	CHARAKTERISTIKA VZORKŮ	41
7.1	<i>Povrchová voda</i>	41
7.2	<i>Pitná voda</i>	41
7.3	<i>Vody z těžby a zpracování uranových rud</i>	41
8	METODIKA VYHODNOCENÍ ANALYTICKÝCH VÝSLEDKŮ	41
8.1	<i>Mez detekce</i>	41
8.2	<i>Mez stanovitelnosti</i>	41
8.3	<i>Meze detekce z pásů spolehlivosti kalibrační křivky podle Grahama [119]</i>	42
8.4	<i>Test homogenity rozptylů [120]</i>	42
8.5	<i>Test linearity [120]</i>	42
8.6	<i>Posouzení kalibrace [120]</i>	43
8.7	<i>Výpočet mezí detekce z kalibrační křivky [119]</i>	43
8.8	<i>Výpočet meze detekce podle Millera [121]</i>	44
	VÝSLEDKY A DISKUZE	45
9	VYUŽITÍ ICP-OES PŘI ANALÝZE ROZTOKŮ OBSAHUJÍCÍCH URAN	45
9.1	<i>Optimalizace metody pro stanovení uranu pomocí ICP-OES</i>	45
9.1.1	<i>Výběr vhodné spektrální čáry pro měření</i>	45
9.1.2	<i>Vyhodnocení kalibrační křivky pro uran</i>	48
9.1.3	<i>Optimalizace parametrů ICP</i>	48
9.1.4	<i>Vliv vnitřního standardu [122]</i>	49
9.1.5	<i>Vyhodnocení kalibrační křivky pro uran s využitím vnitřního standardu</i>	49
9.1.5.1	<i>Porovnání metody s použitím interního standardu (Y) a bez něj</i>	50
9.1.6	<i>Vliv kyselin na intenzitu signálu</i>	53
9.1.7	<i>Vliv organických činidel na intenzitu signálu</i>	55
9.1.8	<i>Vliv tenzidů na intenzitu signálu</i>	56
9.1.9	<i>Vliv cizích iontů na intenzitu signálu</i>	57
9.2	<i>Optimalizace sorpčního postupu na Amberlitu XAD 4</i>	60
9.2.1	<i>Vliv pH na účinnost sorpce</i>	60
9.2.2	<i>Vliv tenzidů na účinnost sorpce</i>	61
9.2.3	<i>Vliv organických činidel na účinnost sorpce</i>	62
9.2.4	<i>Volba eluční směsi</i>	64
9.3	<i>Optimalizace sorpčního postupu na Amberlitu XAD-16</i>	65
9.3.1	<i>Vliv pH na účinnost sorpce</i>	65
9.3.2	<i>Vliv tenzidů na účinnost sorpce</i>	66
9.3.3	<i>Vliv organických činidel na účinnost sorpce</i>	66
10	VYUŽITÍ ICP-MS PŘI ANALÝZE ROZTOKŮ OBSAHUJÍCÍCH URAN	68
10.1	<i>Optimalizace metody pro stanovení uranu pomocí ICP-MS</i>	68
10.1.1	<i>Výběr vhodného izotopu pro měření</i>	68

10.1.2	Vyhodnocení kalibrační křivky pro uran	68
10.1.3	Vliv vnitřního standardu	69
10.1.4	Vliv kyseliny na intenzitu signálu	70
10.1.5	Vliv organických činidel na intenzitu signálu	71
10.1.6	Vliv matričních prvků na intenzitu signálu	72
10.2	<i>Optimalizace sorpčního postupu na Silikagelu-C18</i>	73
10.2.1	Vliv pH na účinnost sorpce	73
10.2.2	Vliv tenzidů na účinnost sorpce	74
10.2.3	Vliv organických činidel na účinnost sorpce	77
10.2.3.1	Vliv ammonium pyrrolidindithiokarbamidátu (APDC)	77
10.2.3.2	Vliv 8-hydroxychinolin-5-sulfonové kyseliny (8-HQS)	78
10.2.3.3	Vliv sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny (ALS)	79
10.2.3.4	Vliv 4-(2-pyridylazo)resorcinolu (PAR)	81
10.2.3.5	Souhrn vlivu organických činidel na účinnost sorpce	81
10.2.4	Volba eluční směsi	82
10.2.5	Optimální podmínky sorpce uranu pro Silikagelu-C18	83
10.3	<i>Optimalizace sorpčního postupu na Silikagelu-C8</i>	84
10.3.1	Vliv pH na účinnost sorpce	84
10.3.2	Vliv tenzidů a organických činidel na účinnost sorpce	84
10.3.2.1	Vliv ammonium pyrrolidindithiokarbamidátu (APDC)	84
10.3.2.2	Vliv 8-hydroxychinolín-5-sulfonové kyseliny (8-HQS)	85
10.3.2.3	Vliv sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny (ALS)	86
10.3.2.4	Vliv 4-(2-pyridylazo)resorcinolu (PAR)	87
10.3.2.5	Souhrn vlivu organických činidel na účinnost sorpce	88
10.4	<i>Optimalizace sorpčního postupu na Silikagelu-Fenyl</i>	89
10.4.1	Vliv pH na účinnost sorpce	89
10.4.2	Vliv organických činidel a tenzidu na účinnost sorpce	90
10.4.2.1	Vliv ammonium pyrrolidindithiokarbamidátu (APDC)	90
10.4.2.2	Vliv 8-hydroxychinolin-5-sulfonové kyseliny (8-HQS)	91
10.4.2.3	Vliv sodné soli 1, 2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny (ALS)	92
10.4.2.4	Vliv 4-(2-pyridylazo)resorcinolu (PAR)	93
10.4.2.5	Souhrn vlivu organických činidel na účinnost sorpce	94
11	<i>APLIKACE SORPČNÍHO POSTUPU NA REÁLNÉ PODMÍNKY</i>	96
11.1	<i>Aplikace sorpčního postupu s využitím Silikagelu-C18</i>	96
11.1.1	Vliv matričních prvků na účinnost sorpce	96
11.1.2	Vliv maskovacích činidel na účinnost sorpce	98

11.2	<i>Aplikace stanovení uranu na vybrané vzorky reálných vod</i>	99
ZÁVĚR		102
PŘEHLED LITERATURY		105
PŘÍLOHY		113
12	PŘÍLOHA 1: SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	113
13	PŘÍLOHA 2: SEZNAM PUBLIKAČNÍ ČINNOSTI	114
14	PŘÍLOHA 3: ŽIVOTOPIS	115

ÚVOD:

Kovový uran je ve své čisté formě chemicky aktivní, anizotropní a má špatné mechanické vlastnosti. Takzvaný obohacený uran (uměle zvýšený obsah izotopu ^{235}U) se využívá jako palivo v jaderných elektrárnách. Ke znečištění složek životního prostředí uranem a jeho sloučeninami dochází především při těžbě a následném zpracování uranu.

Uran a jeho sloučeniny jsou vysoce toxické, mají podobný toxický účinek jako sloučeniny olova. Způsobují postupné a nevratné poškození ledvin ve výjimečných případech může nastat až úplné selhání ledvin s následnou smrtí. Přípustný denní příjem uranu stanovený WHO je $0,6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ tělesné hmotnosti za den [7]. WHO, kanadská a australská norma pro pitnou vodu uvádějí hodnotu 9, 20, respektive $25 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [2]. V České republice není limitní hodnota pro pitné vody uvedena ve vyhlášce 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou vodu. V roce 2007 nastala změna týkající se limitní hodnoty uranu v pitné vodě, byl vydán metodický pokyn hlavního hygienika ČR (OVZ-32.4-19.4.2007/13199), který ukládá přijetí prozatímního limitu $30 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ do 31. 12. 2009 a od 1. 1. 2010 přijetí limitní hodnoty $15 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ v pitné vodě.

Prekoncentrace a separace uranu z velkých objemů vodných vzorků je nezbytná, protože uran se ve vodách vyskytuje ve velmi nízkých koncentracích. Pro prekoncentraci a separaci uranu se využívají různé způsoby extrakce, kapalina-kapalina, iontová výměna, extrakční chromatografie, flotace a adsorpční akumulace. Nejčastějším způsobem zůstává extrakce tuhou fází (SPE), tento postup využívá různé druhy pevných sorbentů. Tyto sorbenty jsou založeny na anorganické nebo organické bázi. Dříve se pro sorpce používaly nemodifikované sorbenty, které ovšem trpěly značnou neselektivitou vůči separovanému analytu a sorpční kapacita nebyla vysoká. Z tohoto důvodu jsou v posledních letech modifikovány základní sorbenty pomocí různých organických sloučenin. Modifikaci můžeme provádět chemickou inkorporací organického činidla do struktury pevného sorbentu nebo využitím různé formy adsorpce a iontopárového mechanismu v povrchových oblastech sorbentu.

V této práci je studovaná separace a prekoncentrace uranu (VI) s využitím extrakce na pevnou fázi, s využitím kolonek plněných modifikovaným silikagelem (Silikagel-C18, Silikagel-C8 a Silikagel-Fenyl) a makroporézních polymerních sorbentů Amberlit XAD 4 a Amberlit XAD 16. Optimální postup sorpce s využitím silikagelu-C18 je aplikován na reálné vzorky vod.

TEORETICKÁ ČÁST

1 Základní principy extrakce pevnou fází (SPE) [1-6]

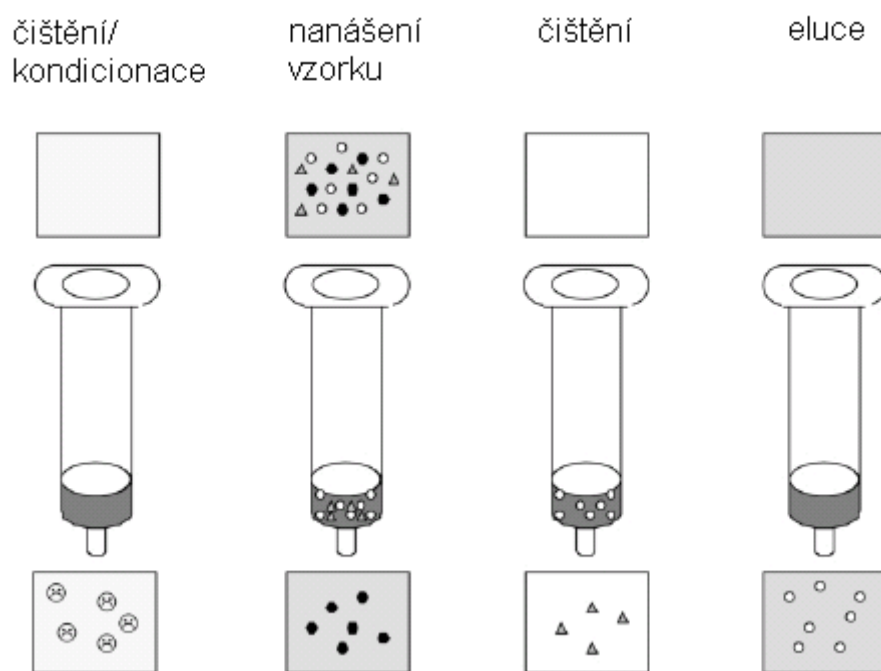
Princip SPE je podobný principu extrakce v systému kapalina-kapalina (LLE), zakládá se na rozdělení rozpuštěných látek mezi dvě fáze. Namísto dvou nemísitelných kapalných fází, jak tomu je u LLE, se u SPE využívá jedné kapalně fáze a druhé pevné ve formě pevného sorbentu. Tato úprava vzorku umožňuje zkoncentrování analytu a odstranění nežádoucích komponent (roste poměr analytu a matrix). Vzorek je nanášen na kolonu naplněnou pevným sorbentem, na kterém se zachytává analyt, který je v následném kroku vymýván (eluován) pomocí vhodného eluentu.

Proces prekoncentrace založený na SPE se vždy skládá ze čtyř základních kroků viz obr. č. 1. V prvním kroku se provádí kondicionace sorbentu vhodným roztokem, následně se sorbent propláchne stejným rozpouštědlem, ve kterém je rozpuštěn vzorek. Tento krok je rozhodující, nastává celková solvatace sorbentu, a z toho vyplývající solvatace funkčních skupin. Navíc se odstraní nečistoty, které mohou být obsaženy v sorbentu. Charakter roztoku použitého pro kondicionaci je vždy závislý na charakteru pevného sorbentu. Například pro sorbent s obrácenými fázemi (Silika-C8) se velmi často využívá metanol následovaný vodou nebo vodným roztokem některého pufru, jehož pH a iontová síla je podobná rozpouštědлу ve kterém je rozpuštěn vzorek. Velká pozornost musí být věnována tomu, aby sorbent mezi kondicionací a následným krokem nevyschnul, jinak se sníží retenční kapacita sorbentu. Vyschne-li sorbent, musí se kondicionace zopakovat.

Ve druhém kroku se nanáší roztok vzorku na pevný sorbent (kolonu). Vzorek může být na kolonu nanášen pomocí gravitace, čerpáním pomocí peristaltické pumpy, dále můžeme vzorek nasáván pomocí vakua nebo s využitím automatického systému. Průtok vzorku přes pevný sorbent musí být dostatečně malý, aby nastala dostatečná interakce sorbentu s analytem a dost velký, aby se tento krok zbytečně neprodlužoval. Během tohoto kroku je analyt zkoncentrován na sorbentu, dále se vzorek částečně čistí a to proto, že část nečistot pocházejících z matrice se nezachytí na sorbentu a prochází jím.

Třetí krok slouží k pročištění vzorku od složek matrice, které byly zachyceny na sorbentu. K tomu je využíváno rozpouštědlo o velmi malé eluční síle, aby nenastala eluce analytu. Tento krok je v některých případech možno doplnit o vysušení sorbentu, a to zejména pro vodné matrice, snížením množství vody ve výsledném extraktu, odstraníme potíže při jeho pozdější úpravě.

Posledním krokem se rozumí eluce analytu ze sorbentu, pro tento krok se musí zvolit vhodné eluční činidlo, které umožní eluci analytu a zároveň neumožní eluci zachycených nečistot pocházejících z matrice. Objem elučního činidla musí být zvolen tak, aby nastala kvantitativní eluce a zároveň nebyly způsobeny zbytečné komplikace při následné úpravě eluentu. Kvalita eluce je závislá na rychlosti průtoku eluční směsi přes sloupec sorbentu.



Obr. č. 1. Proces prekoncentrace pomocí SPE (kolonkového typu); ● - balastní látky nepodléhající sorpci na pevném sorbentu, Δ- balastní látky eluované při promývání, O- analyt [2].

1.1 Retence prvku na sorbentu

Mechanismus retence závisí na charakteru sorbentu a může zahrnovat různé typy chemicko-fyzikálních interakcí, počínaje jednoduchými adsorpce na povrch sorbentu, přes různé druhy chemisorpcí využívajících komplexy kovu s organickými sloučeninami až po iontopárové interakce a iontovou výměnu [1,2].

1.1.1 Adsorpce

Stopové prvky jsou adsorbovány na povrch pevného sorbentu nejčastěji pomocí Van der Waalsových sil nebo pomocí hydrofobních interakcí (zvýšená přitažlivost mezi dvěma částicemi ve vodném prostředí, v němž jsou interakce částice-voda slabší než interakce mezi molekulami vody). Hydrofobní interakce se vyskytují u silně nepolárního pevného sorbentu (obrátené fáze). Nejběžnějším sorbentem tohoto typu jsou alkylované modifikované silikagely. V poslední době se velmi rozšiřují polymerní sorbenty, jako je například kopolymer styrenu a divinylbenzenu, které umožňují dodatečné interakce π - π , kde π -elektrony jsou součástí analytu [2].

1.1.2 Chelatace (vznik chelátu analytu)

Organická činidla často vytvářejí komplexy s kovovými ionty. Stejný druh činidel se využívá pro separaci kovů při extrakci v systému kapalina-kapalina a při spektrofotometrickém stanovení odkud byly převzaty pro využití v SPE. Používaná organická činidla jsou organické látky různých typů, pro které je charakteristická přítomnost heterogenního atomu v molekule, a to především dusíku (N přítomný v amino, azo, imido a nitro skupině), kyslíku (O přítomný v karboxylové, hydroxylové, fenolické, esterové, karbonylové skupině) a síry (S přítomný v thio, thiokarbonátové a thioesterové skupině). Podle charakteru funkční

skupiny lze přesně určit selektivitu organického činidla pro různé typy iontů. Proces výběru vhodného chelatačního činidla se řídí několika pravidly:

- 1) Nalezení selektivního činidla pro daný kov, aby se zbytečně nezahlcovala sorpční kapacita sorbentu a také pro odstranění problémů při následné analýze vzorku.
- 2) Vznikající komplex organického činidla a kovu musí být dostatečně stabilní, a to i v případě kdy se prekoncentrace provádí z velkého objemu vzorku s nízkým obsahem analytu.
- 3) Tvorba komplexu organické činidlo-kov musí být velmi rychlá, a to především v případě kdy je organické činidlo předem zachyceno na sorbentu. Rychlá kinetika reakce není vyžadována, když se organické činidlo přidává ke vzorku ještě před samotnou sorpcí.
- 4) Chelatační činidlo musí být rozpustné ve vodě nebo ve směsi voda organické činidlo pro následnou rychlou reakci (zvýšená kinetika reakce).
- 5) Přestože analyt a chelatační činidlo musí být rozpustné, vznikající komplex musí být silně ukotven na pevném sorbentu.

Na tvorbu komplexu má velký vliv i zvolený druh pevného sorbentu. Různé druhy sorbentu mohou při tvorbě komplexu vést k jiné stechiometrii [2,8,9].

1.1.3 Vazba pomocí iontového páru

Tento proces nastává, při použití nepolárního sorbentu a iontopárového činidla. Typickým iontopárovým činidlem jsou kvartérní amoniové soli a dodecysulfát sodný (soli alkylsírání). Princip interakce spočívá v tom, že nepolární část interaguje s nepolárním sorbentem (obrácené fáze), zatímco polární část vytvoří iontový pár s ionty obsaženými v roztoku vzorku [2,10].

1.1.4 Iontová výměna

Pro iontovou výměnu se používají speciální pevné sorbenty, které ve své struktuře obsahují kationtové a aniontové výměnné funkční skupiny. Výměna iontů probíhá mezi pevným sorbentem a sorpčním roztokem. Iontovými výměnné pevné sorbenty obsahují silné nebo slabě kyselé či bazické funkční skupiny. Silné skupiny se uplatňují v celé škále pH, kdežto slabé se na iontovým výměnném sorbentu vyskytují pouze při pH vyšším než pKa. Silná kationtově výměnná skupina je sulfonová skupina, zatímco silná aniontově výměnná skupina je kvartérní aminová skupina. Slabá kationtově výměnná skupina je karboxylová skupina a funkční skupiny primárních, sekundárních a terciálních aminů jsou slabé aniontově výměnné skupiny. Tyto funkční skupiny jsou chemicky ukotveny na pevný sorbent, nejčastěji na silikagelu [2].

2 Technické provedení SPE [1,2,4,5]

Pevné sorbenty mohou být plněny do otevřených nebo uzavřených kolon o různých tvarech. Dále se používají různé druhy speciálních sorpčních disků. Základní typy kolonek jsou zobrazeny na obrázku č. 2. O druhu kolonky, která se využívá pro SPE rozhoduje hardwarové vybavení laboratoře, druh práce (základní výzkum, rutinní analýzy atd.) a také nabídka výrobce. Materiál pro výrobu kolonek je nejčastěji inertní polymerní materiál, méně často se používá sklo.

2.1 Kolonky pro SPE

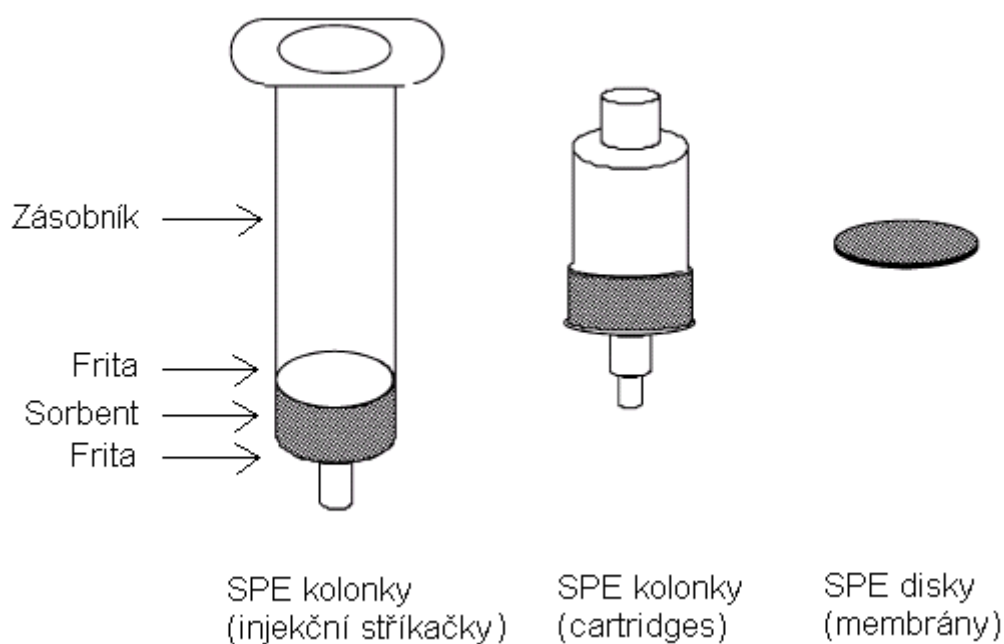
Tento druh sorpčních kolonek se nejčastěji vyrábí z polymerních materiálů (vysoce čistý polypropylen). Kolonka je uzavřená a sloupec pevného sorbentu je ve své spodní a horní části opatřen fritou, která zabraňuje úniku sorbentu z kolonky a má také filtrační účel. Frity se nejčastěji vyrábějí z polyethylenu, ve výjimečných případech se používají teflonové nebo vyrobené z nerezavějící oceli. Kolonky se vyrábějí o několika velikostech (rozhoduje hmotnost sorbentu), velikost kolonky je přímo úměrná objemu roztoku vzorku, který je možno na kolonku aplikovat. Používá se hlavně pro rutinní analýzy, a to z důvodu horší manipulace se sorbentem. Kolonka je vyobrazena na obrázku č. 2.

2.2 Injekční stříkačky jako kolonky pro SPE

Je to asi nejpoužívanější způsob přípravy (balení) pevných sorbentů pro SPE. Také tento typ sorpčních kolonek se nejčastěji vyrábí z polypropylenů o vysoké čistotě. Rozdíl od předešlého typu kolonky je především v konstrukci. Na spodní a horní straně sloupce sorbentu je rovněž frit (polyetylen, teflon, nerezavějící ocel). Velikost kolonek je téměř neomezena, nejčastěji se používají kolonky pro 50 mg až 10 g pevného sorbentu, na které lze nanášet od 1 až po 25 ml roztoku vzorku. Pro zvýšení kapacity kolonky na 100 ml analyzovaného roztoku se může využít prázdné místo v kolonce nad sloupcem pevného sorbentu. Tento i předešlý typ je na spodní straně zakončen kónickou špičkou, viz obrázek č. 2. Hlavní nevýhodou těchto typů kolonek je nízká rychlost průtoku vzorku přes kolonku a jejich velká náchylnost pro ucpávání pevného sorbentu komponenty matrice. Dalším negativním prvkem je vznik kanálků uvnitř sloupce pevného sorbentu. Sorbovaný roztok protéká těmito kanálky, namísto toho, aby prostupoval celým objemem sorbentu, čímž se samozřejmě snižuje sorpční kapacita kolonky.

2.3 SPE disky (membrány)

Disk pevného sorbentu pro SPE se skládá z částic pevného sorbentu, které jsou inkorporovány do pevného nosiče. Nejčastěji používané pevné nosiče jsou vlákna z polytetrafluorethylenu (PTFE), skleněná vlákna nebo papír. Poměr hmotnosti částic pevného sorbentu k hmotnosti pevného nosiče je 9:1. Jsou to velmi tenké „filtry“, nejčastěji o průměrech 25, 47 a 90 mm. Historicky se používá pevný sorbent o velikosti částic 10 μm , ale poslední výzkum ukazuje možnost použití částic pevného sorbentu o velikosti částic 50 μm . Využití SPE disků s velkým průřezem do značné míry předchází všem problémům, které se vyskytují u předešlých typů.



Obr. č. 2. Technické provedení SPE - typy balení sorbentů [1,2].

3 Prekoncentrace kovů se zaměřením na uran

3.1 Prekoncentrace uranu s využitím extrakce v systému kapalina-kapalina [11]

Takahashim a kol. vyvinuli selektivní a vysoce citlivou metodu pro prekoncentraci uranu (VI) založenou na homogenní LLE. Extrakce se zakládá na iontopárové, fázové separaci perfluorooctanového iontu s iontem tetrabutyl amonia. Extrakce uranu probíhala s účinností 96 % a faktor obohacení byl 330. Metoda byla aplikována pouze na synteticky připravené vzorky vod [12]. Další možnost selektivní separace uranu pomocí homogenní LLE s využitím trioktylfosfin oxidu (TOPO) a tributylfosfátu (TBP) jako komplexních činidel a perfluorooctanovým iontem jako separátoru fází. U této metody byl faktor obohacení 5000, ale návratnost analytu klesla až na 57 % [13]. Tributyl fosfát pro extrakci uranu využili také Aguiar a kol. [14], kteří použili extrakci v systému kapalina-kapalina pro prekoncentraci uranu z environmentálních vzorků s následnou amperometrickou detekcí. Totéž činidlo pro LLE při prekoncentraci uranu (VI) z přírodních vod využili Pashalidis a kol. [15]. Yonezawa a kol. použili pro zkoncentrování uranu (VI) a thoria (IV) thenoyltrifluoraceton (TTA) [16]. LLE s využitím 2,6-diacetylpyridin-bis(benzoylhydrazonu) (H_2DPBH) pro prekoncentraci uranu (VI), a to z vodného prostředí do chloroformu popsali Casoli a kol. [17]. Pro separaci uranu z mořské vody využili Barbano a Rigali extrakci pomocí Aliquatu-336 [18].

3.2 Prekoncentrace uranu s využitím iontové výměny (IE)

Duolit C-225(H) byl využit pro prekoncentraci a separaci uranu. Metoda byla aplikována na stanovení uranu ve vodných roztocích a horninovém materiálu [19]. Při stanovení 14 prvků zemské kůry včetně uranu byla Waskem a kol. [20] pro jejich prekoncentraci využita

IE s použitím iontoměniče Dowex 50W-X8[H⁺], návratnost této metody byla 92 %. Stejný typ iontoměniče využili ve své práci Pérez-Pavón a kol. [21] pro stanovení uranu (VI) a thoria (IV) v různých typech vod. Pro stejný typ matrice byla vyvinuta metoda prekoncentrace uranu pomocí IE s využitím chelátového kationtoměniče Chelexu-100 [14]. Chelex-100 také využili Bae a kol. [22].

3.3 Extrakce pomocí extrakční chromatografie

Extrakční chromatografie je variantou iontové výměnné chromatografie. V této technice se využívá jako mobilní fáze roztok vzorku spolu s roztokem některého pufru, stacionární fáze obsahuje organické extrakční činidlo. Toto organické činidlo (chelatační, iontopárové) musí být rozpustné ve stacionární fázi. To znamená, že pro retenci analytu je rozhodující jeho schopnost tvořit iontové páry na bázi komplexu se stacionární fází. Tato metoda separace (prekoncentrace) je velice oblíbená v radiochemických analýzách. Nevýhodou této metody je možnost zanesení residuálních organických látek z kolony během prekoncentrace.

3.3.1 Prekoncentrace uranu s využitím extrakční chromatografie

Nový sorbent pro extrakční chromatografii, který je schopen pevně vázat uran (VI) z kyselých roztoků, využívá nově vzniklé kapalné stacionární fáze složené z ekvimolární směsi diamyl-amyl fosfonové kyseliny a Cyanex 923[®] (trialkylfosfin oxidu) vázané na silikagel Amberchrom CG-71 [23]. Zheng a Yamada. [24] využili extrakční chromatografii pro přečištění vzorků před následnou analýzou izotopového poměru uranu v sedimentech. Během separace využili aniontoměničový pevný sorbent AG 1-X8 a poté pevný sorbent TEVA. Pro izolaci uranu (VI) a thoria (IV) z environmentálních vzorků vyvinuli podobnou metodu Rožmarič a kol. [25] s následnou analýzou pomocí ICP-MS. Lee a Lee [26] popsali metodu prekoncentrace uranu (VI) pomocí extrakční chromatografie s využitím tributylfosfátu (TBP) ze silně zasolených půd a sedimentů. Strelow a Zyl [27] využili iontovýměnné chromatografie pro separaci uranu ze směsi dalších prvků.

3.4 Flotace

Flotace je velmi zajímavá metoda prekoncentrace, při které se do roztoku analytu přidává vhodné chelatační činidlo a speciální činidlo pro vytvoření pěny. Analyt ve formě komplexu přechází do pěny, která je následně oddělena a rozpuštěna ve vhodném organickém rozpouštědle. Khalifa [28] využil k separaci a prekoncentraci uranu (VI) jeho komplex s alizarinovou červení, při pH 4. Činidlem zajišťující flotaci byly mastné kyseliny. Komplex uranu (VI) s alizarinem v kyselém prostředí využili Hosseini a kol. [29] pro prekoncentraci uranu (VI) při stanovení tohoto prvku, metodu poté aplikovali na synteticky připravené vody s přídavkem uranu a geologický certifikovaný referenční materiál.

3.5 Adsorpční akumulace

Komplex kovu s chelatačním činidlem je akumulován na různých elektrodách a následně stanoven pomocí elektrochemických metod. Velkou výhodou této metody je její selektivita, extrakce vybraného analytu může být prováděna z vodných roztoků o vyšší koncentraci matričních prvků [2].

3.5.1 Prekoncentrace uranu pomocí adsorpční akumulace

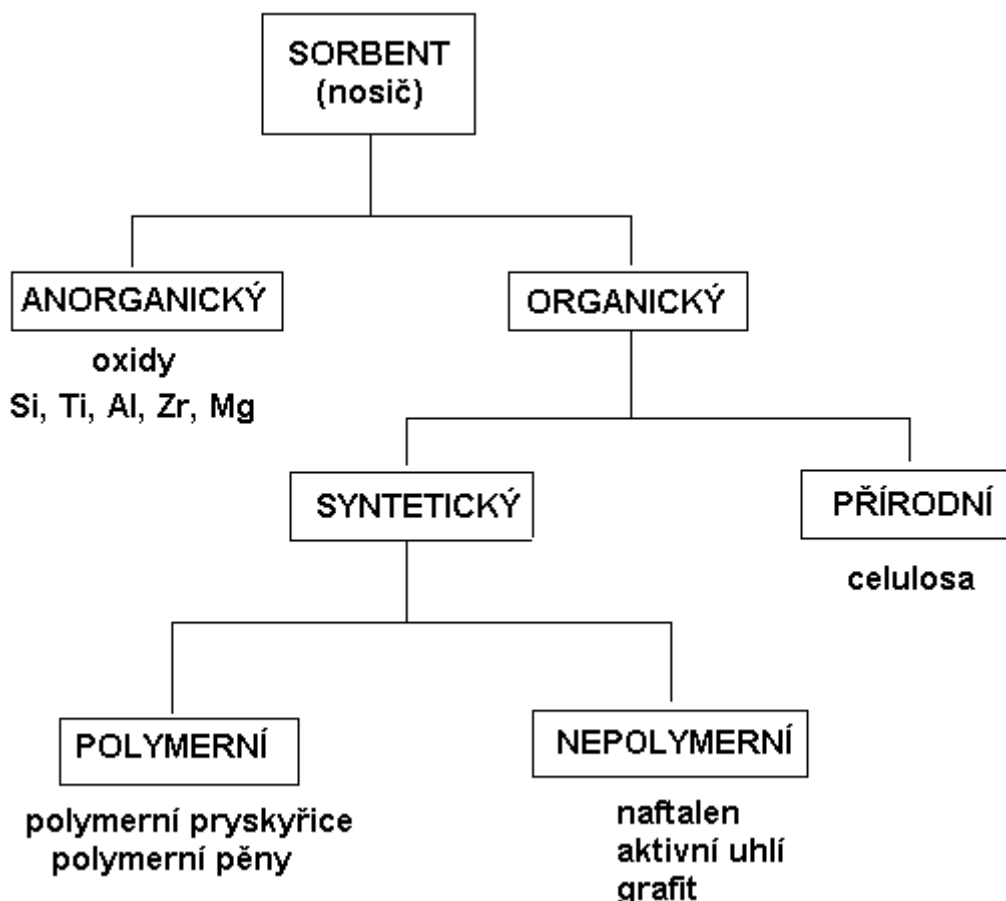
Komplex uranu (VI) s 8-hydroxychinolinem byl adsorbován na rtuťové elektrodě z roztoku chloroformu a poté stanoven pomocí katodické rozpouštěcí voltametrie [30]. Kalibrační graf byl bohužel lineární pouze v rozsahu 0,5-80 μM s vysokým detekčním limitem 0,4 μM . Relativní směrodatná odchylka (RSD) pro 5 μM roztok uranu byla 1,5 %. Wang a kol. [31] využili pro akumulaci na rtuťové elektrodě komplex uranu s Cupferronem (*N*-nitroso-*N*-fenyhydroxylamin) s následným stanovením pomocí rozpouštěcí voltametrie. Při této metodě se zvyšuje selektivita a citlivost stanovení díky lepší adsorpci komplexu na povrch elektrody. Taktéž Korolczuk a kol. [32] vyvinuli metodu stanovení uranu (VI) využívající Cupferron. Adsorpční schopnost komplexu UO_2^{2+} -ftalát na visící rtuťovou kapkovou elektrodu je využita pro velice citlivou a selektivní metodu stanovení uranu, která používá lineární pulsní katodické rozpouštěcí voltametrie a diferenční pulsní katodické rozpouštěcí voltametrie [33]. Tato metoda umožňuje stanovení uranu ve velmi nízkých koncentracích s malou relativní směrodatnou odchylkou.

3.6 Extrakce tuhou fází (SPE)

3.6.1 Výběr vhodného sorbentu

Nepolární sorbenty (obrácené fáze) se nejčastěji používají pro prekoncentraci z vodných roztoků, naopak polární sorbenty (normální fáze) se používají pro extrakci z organických rozpouštědel. Při použití hydrofobního nosiče vzniká hydrofobní neutrální chelát kovu. Toho lze dosáhnout přidáním vhodného organického činidla do roztoku vzorku nebo důkladnou imobilizací tohoto činidla na povrchu pevného hydrofobního sorbentu (nosiče).

Charakter a vlastnosti sorbentu mají prvořadý význam pro účinnou retenci sorbovaných látek při SPE. V praxi existují základní požadavky na pevný sorbent, a to možnost extrakce velkého množství stopových prvků v širokém rozsahu pH společně se selektivitou vůči významným iontům, možnost rychlé a kvantitativní sorpce analytů a jejich následné eluce. Každý vhodný sorbent by měl mít vysokou kapacitu, jeho regenerace musí být jednoduchá a mnohonásobná, a musí být snadno dostupný. Zejména jsou preferovány sorbenty, které umožňují rychlejší extrakce, stejně tak i sorbenty s vyšší sorpční kapacitou. Sorbenty lze rozřadit do dvou základních kategorií, na organické (přírodní polymery, syntetické polymery) a na anorganické (silikagel SiO_2 , alumina Al_2O_3 , aktivní uhlí atd.), (viz obrázek č. 3). Imobilizací organických látek na povrchu pevných nosičů se mění funkční skupiny pro zvýšení selektivity extrakce. Selektivní extrakce jednoho stopového prvku z matričních iontů vyžaduje nalezení vhodné fáze schopné projevoval dostatečnou podobnost k selektivní vazbě s kovovými ionty. Pro některé aplikace je vhodná kombinace dvou sorbentů. Například použití dvou po sobě jdoucích sorbentů upravených pomocí chelatačních činidel umožnilo stanovení matričních a stopových prvků ve vodě [34,35]. Podobně kombinace aniontových a kationtových výměnných sorbentů umožnila speciální analýzu Cu a Mn ve vzorcích mléka [36].



Obr. č. 3. Rozdělení sorbentů používaných v SPE [upraveno podle 2].

3.6.2 Sorbenty na organické bázi

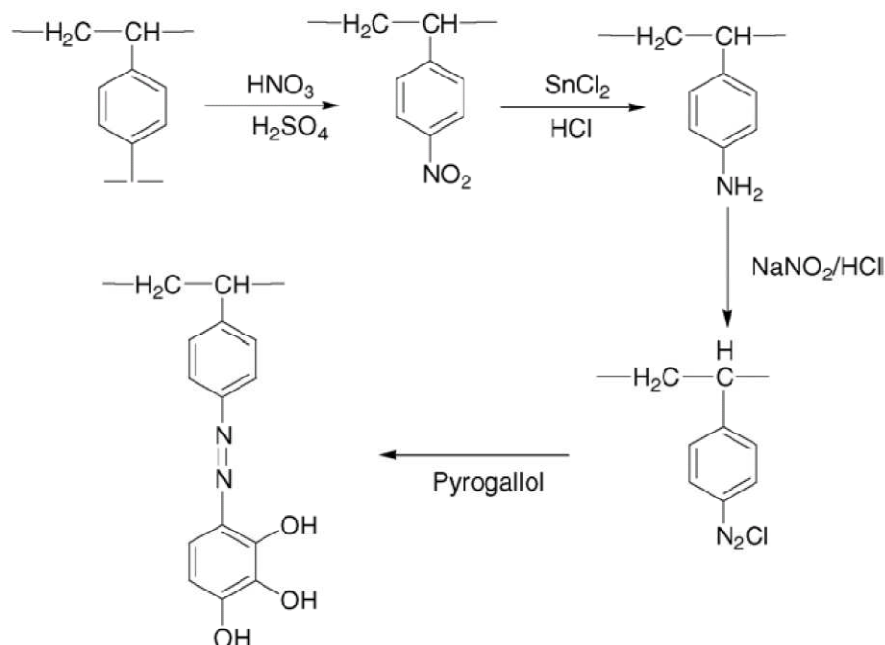
3.6.2.1 Amberlit XAD (Polystyren-divinylbenzenénové pryskyřice)

Amberlit XAD je polymerní adsorbent, dodávaný jako bílá nerozpustná pryskyřice. Je to neionogenní síťovaný polymer, který má svou sorpční schopnost díky své struktuře, která představuje kontinuální fáze (tvoří jeden celek) a kontinuální póry s možností sorpce kdekoli na povrchu sorbentu, také díky velkému povrchu s aromatickou povahou. Tato struktura zajišťuje Amberlitu XAD vynikající chemickou, fyzikální a termickou stabilitu. Velkou předností tohoto sorbentu je jeho jednoduchá regenerovatelnost, lze jej použít pro adsorpci hydrofobních molekul z polárních roztoků nebo těkavých organických sloučenin při headspace technice. Díky jeho velikosti pórů se nejvíce hodí pro adsorpci organických látek s nízkou molekulovou hmotností [37]. Sorpční kapacitu ovlivňují tři základní parametry: dipólový moment, velikost pórů a povrch sorbentu. Také musí materiál umožnit migraci adsorbovaných látek z pórů na svůj povrch [38].

Prekoncentrace, separace uranu s využitím XAD

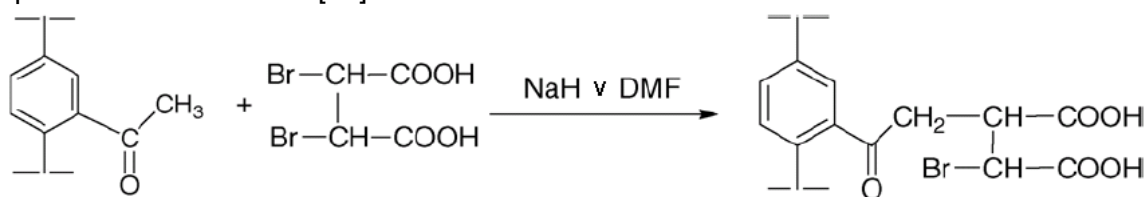
Kumar a kol. [39] využili pro separaci stopových prvků včetně uranu Amberlit XAD-2, modifikovaný pomocí pyrogallolu (viz obrázek č. 4). Takto vzniklý sorbent má sorpční kapacitu $4,49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ při optimálním pH pro sorpci uranu (VI) 5,5-6,2. Všechny stopové prvky byly stanoveny pomocí plamenové-atomové absorpční spektrometrie vyjma uranu, který byl stanoven s využitím fluorimetrie. Jinou modifikaci XAD-2 pomocí organických činidel CYANEX 272 (bis(2,4,4-trimethylpentyl) fosfinová kyselina) a CYANEX 302 (bis(2,4,4-

trimethylpentyl) monothiofosfinová kyselina) využili pro separaci uranu (VI) Karve a Rajgor [40], přičemž bylo prokázáno, že vyšší faktor obohacení až 500 má metoda využívající CYANEX 302, a to z důvodu výskytu atomu síry ve struktuře se svými donorovými vlastnostmi.



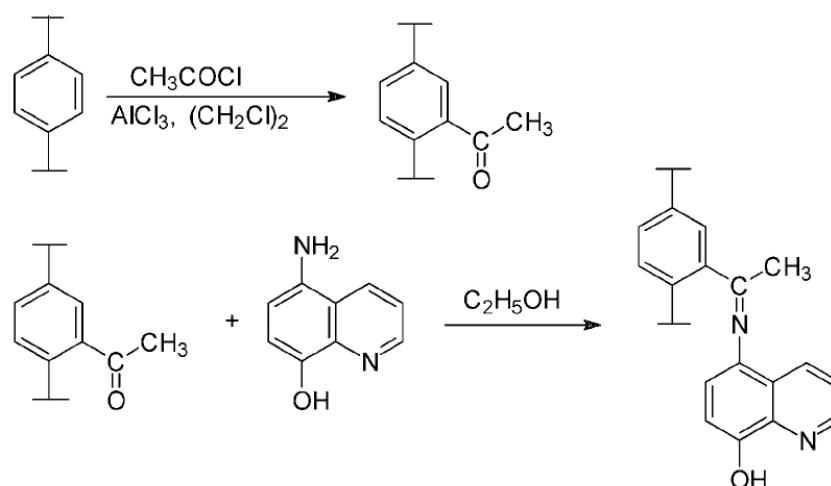
Obr. č. 4. Syntéza amberlitu XAD-2 s pyrogallolem jako funkční skupinou (Amberlite XAD-2-PG). [3, 39].

Uran (VI) byl prekoncentrován pomocí pevného sorbentu Amberlit XAD-4 modifikovaného kyselinou dibromjantarovou (viz obr. 5). Optimální hodnota pH pro sorpci byla 4,5-8,0, sorpční kapacita vzniklého sorbentu 12,3 mg·g⁻¹. Metoda byla aplikována na stanovení uranu v půdách a sedimentech [41].



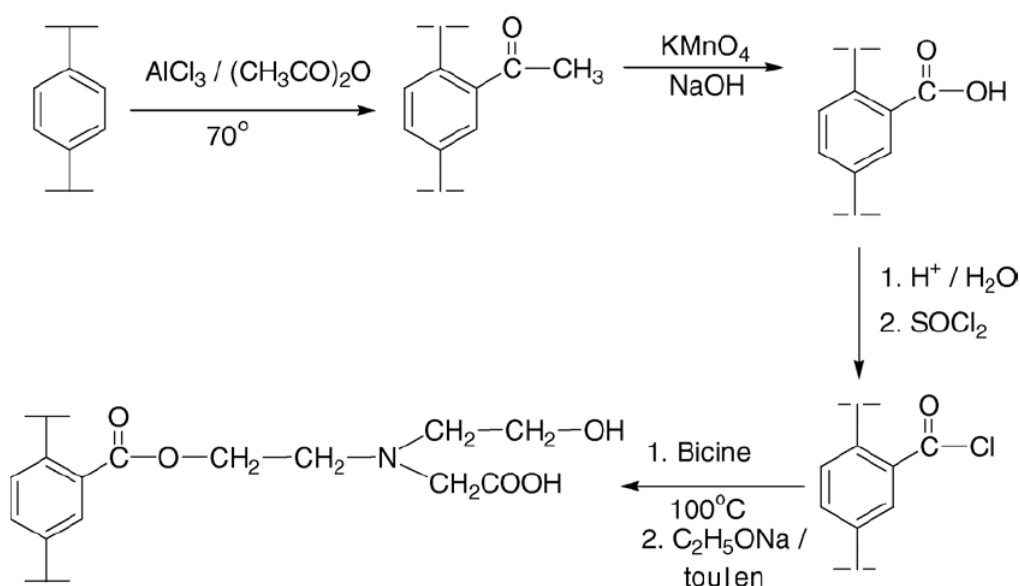
Obr. č. 5. Syntéza amberlitu XAD-4 s kyselinou jantarovou jako funkční skupinou. Rovnice znázorňuje až druhý krok reakce (vznik modifikovaného XAD-4). Tomuto kroku musí předcházet syntéza acetylovaného XAD-4. [41].

Další možností modifikace XAD-4 8-hydroxychinolinem se zabývali Gladis a Rao [42] (viz obr. 6). Takto upravený sorbent aplikovali na stanovení uranu v půdách a sedimentech. Faktor obohacení získaného sorbentu byl 200, sorpční kapacita 11,5 mmol·g⁻¹ a optimální hodnota pH se nacházela v rozmezí 4,0-6,0. Stejně činidlo pro modifikaci XAD-4 použili i Singh a Maiti [43].



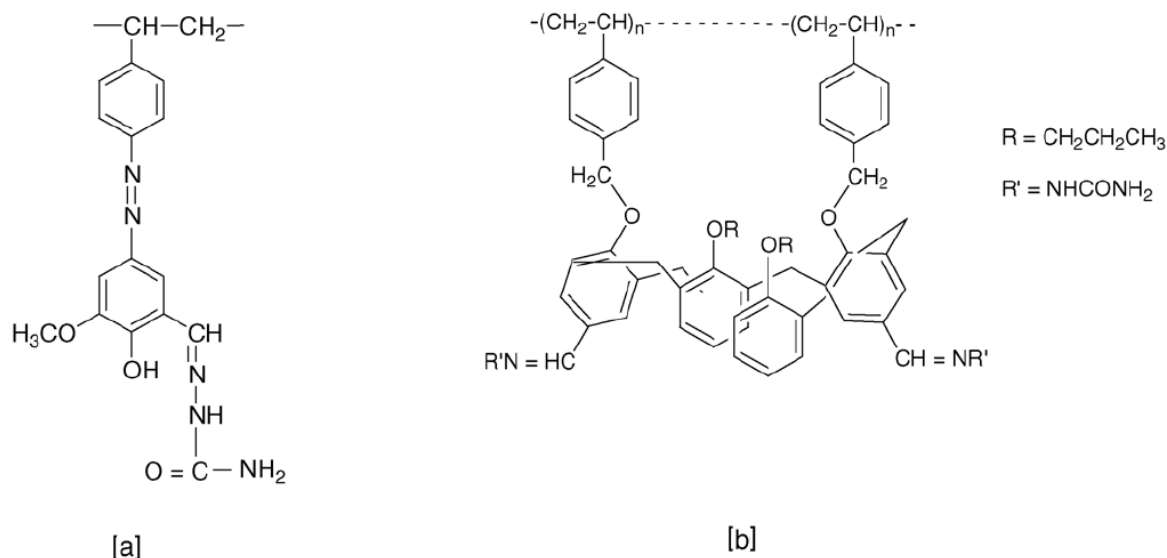
Obr. č. 6. Syntéza amberlitu XAD-4 s 8-hydroxychinolinem (oxinem) jako funkční skupinou. V prvním kroku vzniká acetylovaný XAD-4, který následně reaguje s oxinem za vzniku XAD-4-OXIN. [42].

Dev a kol. [44] navrhli metodu prekoncentrace několika prvků včetně uranu (VI) pomocí modifikovaného sorbentu XAD-4, modifikace byla provedena pomocí bicinu (N,N-bis(2-hydroxyethyl)glycin), (viz obrázek č. 7). Sorpční kapacita získaného sorbentu byla $0,38 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, optimální pH pro sorpci bylo v rozmezí 4,5-9,0.



Obr. č. 7. Syntéza amberlitu XAD-4 s bicipem jako funkční skupinou [3,44].

XAD-4 byl dále modifikován například pomocí octacarboxymethyl-1-methylcalix[4]-resorcinarene [45] nebo o-vanilin-semikarbazonu [46], (viz obr č. 8). Takto upravené sorbenty vykazovaly velmi dobrou chemickou stabilitu a regenerovatelnost. Oba typy sorbentů byly použity pro separaci uranu (VI) z environmentálních vzorků, pro stanovení byla vybrána spektrofotometrie. Kara a kol. použili pro prekoncentraci stopových prvků včetně uranu modifikovaného XAD-4 pomocí 2,6-diacetylpyridinu. Sorpční kapacita vyniklého sorbentu byla $0,74 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ při optimálním pH 5,5. Metoda byla použita pro stanovení stopových prvků v mořské vodě pomocí ICP-MS [47].



Obr. č. 8. XAD-4 a) modifikované octacarboxymethyl-1-methylcalix[4]resorcinarene a b) modifikované pomocí o-vanilin semikarbazonu. [3,45,46].

Dalším typem XAD je XAD-16, který pro prekoncentraci uranu (VI) a thoria (IV) využili Maheswari a Subramanian [49], provedli jeho modifikaci pomocí (4,4-Bis-[bis-(2-ethyl-hexyl)-carbamoyl]-2-oxo-butyl) fosfinové kyseliny) EHCOP. Jimi připravený sorbent měl nejvyšší sorpční kapacitu ($1,59 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) v rozsahu pH 6,0-6,5. Faktor obohacení byl vyčíslen na 333, metoda byla aplikována na řadu synteticky připravených a přírodních matric. Pro stanovení uranu (VI) byla využita fluorescenční spektrometrie. Prabhakaran a Subramanian [50] využili {[2-aronofenyl)amino]methyl}fenyl fosfonovou kyselinu pro modifikaci XAD-16 a tento sorbent následně použili pro prekoncentraci uranu (VI) a thoria (IV) z přírodních vzorků vod. Vzniklý sorbent měl při pH 5 sorpční kapacitu $1,49 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (pro uran) a faktor nabohacení byl 365, pro stanovení uranu byla využita spektrometrie a spektrofotometrie. Pomocí N,N-dibutyl-N-benzoylthiomočoviny (DBBT) modifikovali Merdivan a kol. [51] XAD-16. Z výsledků je patrné, že takto modifikovaný sorbent lze s úspěchem použít pro prekoncentraci uranu (VI) ve vodách, a to v rozmezí pH 4,5-7 se sorpční kapacitou $0,9 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Metoda byla aplikována na synteticky připravené vody.

3.6.2.2 Polyuretanové pěny (PUF)

Aplikace PUF jako sorbentů pro SPE anorganických analytů je po roce 1970 velmi dobře prozkoumána a otestována. Fyzikální a chemické vlastnosti PUF (polyetherového a polyesterového typu) jsou známy stejně tak, jako je známé studium sorpčních procesů s využitím různých typů izotherm [52]. Pro separaci a prekoncentraci pomocí nemodifikovaného i modifikovaného sorbentu byla také využita průtoková analýza.

Prekoncentrace a separace uranu s využitím PUF

Pro modifikaci se využívá například fenylfosfonová kyselina, kterou využili Katragadda a kol. [53] pro selektivní stanovení uranu (VI) z mořské vody. Carvalho a kol. [54] použili pro prekoncentraci uranu (VI) sodnou sůl kyseliny salicylové s následnou detekcí pomocí rentgenové fluorescence, čímž dosáhli pozoruhodných detekčních limitů ($5,5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$). Další možností je zakotvení β -diketonu na pevném sorbentu (PUF) a využití jeho funkčních skupin

pro prekoncentraci uranu (VI). Tento postup popsali Katragadda a kol. [55]. U výše zmíněných metod prekoncentrace uranu byly veškeré výsledky porovnávány s nemodifikovanou variantou téhož sorbentu (sorbent neobsahoval žádné funkční skupiny). Z tohoto porovnání bylo zjištěno, že pomocí modifikace PUF můžeme jednoduchým způsobem zvýšit sorpční kapacitu sorbentu a selektivitu sorpce.

3.6.2.3 Další polymerní sorbenty

Pro prekoncentraci uranu se používají různé polymerní materiály, a to jak modifikované pomocí chelatačního činidla nebo nemodifikované. Neustále se vyvíjejí nové druhy polymerních sorbentů, pro větší selektivitu sorbentu pro daný prvek, pro zvyšování rychlosti sorpce a pro zvyšování sorpční kapacity. Další výhodou některých nových polymerních sorbentů je obsah hydrofilních funkčních skupin inkorporovaných na polymerním sorbentu. Takto upravené sorbenty umožňují optimální kontakt povrchu sorbentu s vodnými roztoky analytu, díky tomuto kroku odpadají starosti s předpřípravou kolony pomocí organického činidla [8,56,57].

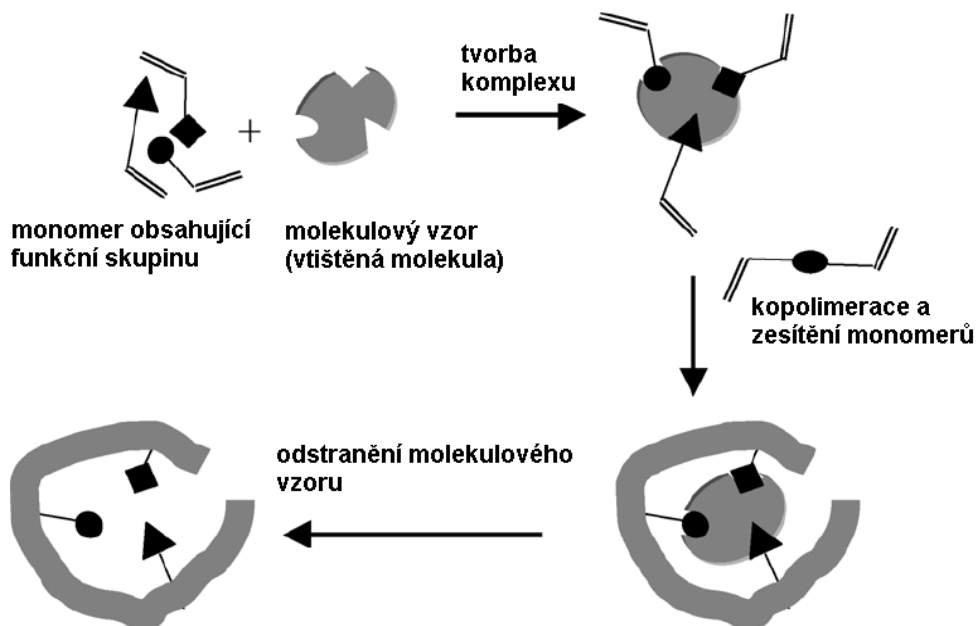
Prekoncentrace a separace uranu s využitím dalších polymerních sorbentů

Pancras a Puri [58] využili při stanovení uranu (VI) ve slitinách jeho prekoncentraci pomocí modifikovaného polymerního sorbentu. Jako polymerní sorbent (nosič) použili směs ammoniumtetrafenylborátu s naftalenem, která byla dále modifikována pomocí 2-(5-brom-2-pyridylazo)-5-diethylaminofenolu (5-Br-PADAP). Takto zpracovaný polymerní sorbent měl sorpční kapacitu $0,65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ v rozmezí pH 7-9,5, faktor obohacení byl vyčíslen na 166. Velmi zajímavou modifikaci polystyren-divinylbenzenu provedli Merdivan a kol. [59], kteří do struktury pevného sorbentu inkorporovali funkční skupiny alkylfosfonové kyseliny a fosfonové kyseliny, optimální hodnotu pH pro sorpci stanovili na 4 a využili tuto metodu pro separaci a prekoncentraci uranu (VI) z kyselých vodných roztoků. Chelatační pevný sorbent s vázaným 4-(2-thiazolylazo) rezorcinolem pro prekoncentraci uranu (VI) z geologických materiálů využili Lee a kol [60]. Často využívaným polymerem je tzv. „Merrifield“ polymer (kopolymer chlormethylstyrenu a styrenu síťovaného divinylbenzenem), který byl modifikován různými organickými činidly, například N,N,N',N'-tetrahexylmalonamidem [61]. Takto upravený sorbent dosahoval velmi dobrého faktoru nabohacení, a to až 400, sorpční kapacita byla $0,65 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ a metoda byla aplikována na kyselé vody se spektrofotometrickou detekcí. Stejného výchozího polymeru využili i Jain a kol. [62], kteří ovšem pro modifikaci využili calix[4]aren-o-vanillinsemicarbazon. Takto upravený sorbent již vykazoval faktor obohacení 143, metoda byla využita pro separaci uranu (VI) a thoria (IV) z vodných a geologických vzorků. Pro úpravu toho polymeru byl využit i 8-hydroxychinolin. Takto upravený sorbent má vynikající sorpční kapacitu, a to $120,3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, optimální pH pro sorpci je 5-6. Touto metodou byl prekoncentrován uran (VI) z mořských sedimentů a půd, pro finální stanovení byla využita spektrofotometrie [63]. Pro prekoncentraci uranu (VI) může být použit i modifikovaný polysacharid (chitosan) modifikovaný aminokyselinou serinem. Takto upravený sorbent byl využit pro stanovení uranu v mořské vodě [64].

3.6.2.4 Iontově vtištěné polymery (ion imprinted polymers-IIPs)

Někdy se také nazývají molekulárně vtištěné polymery (MIPs) a vyrábí se následujícím způsobem. V prvním kroku jsou smíchány monomery obsahující funkční skupiny s tzv.

molekulovým vzorem (vtištěnou molekulou), který má na svém povrchu přesné protipóly k funkčním skupinám monomerů. Spojením monomeru s molekulovým vzorem vznikne tzv. základní blok (komplex). K směsi těchto základních bloků se přidá látka, která zajistí vzájemné propojení monomerů a vytvoření základní struktury, která udržuje funkční skupiny monomerů na místě i po odstranění molekulového vzoru. Po odstranění vtištěné molekuly může být polymer použit jako selektivně vázající medium pro vtištěné molekuly nebo látky strukturně podobné. Schéma přípravy iontově vtištěného polymeru je zobrazeno na obrázku č. 9. Takto připravené polymery mají velkou selektivitu při sorpci analytu, pro který byly vytvořeny [65,66].



Obr. č. 9. Princip vzniku molekulově vtištěného polymeru [65,66].

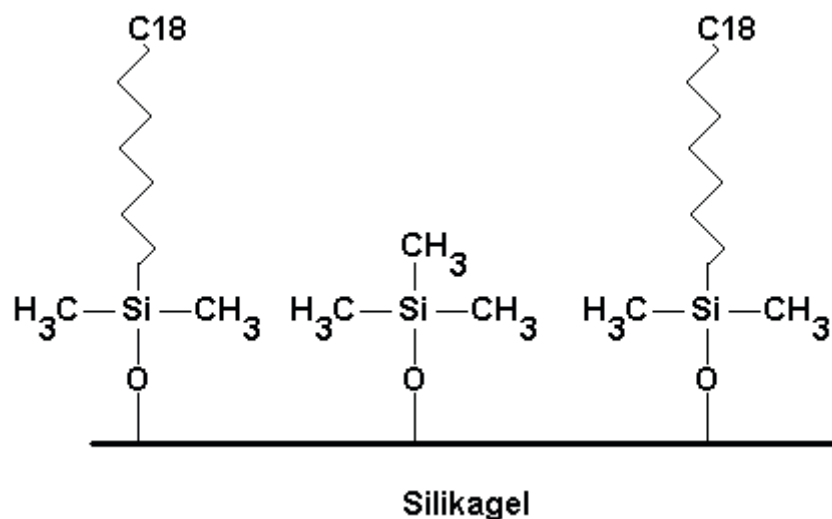
V poslední době zaznamenaly velký rozvoj metody separace uranu využívající polymery, ve kterých je jako vtištěný iont použit UO_2^{2+} . Ahmadi a kol [67] vytvořili právě takovýto polymer pro SPE. Polymer byl vytvořen kopolymerací ternárního komplexu UO_2^{2+} se styrendivinylbenzenem v přítomnosti 2,2-azobis-isobutyronitrilu. Pro odstranění vtištěného iontu použili 6 mol-l HCl. Již dnes existuje mnoho různých druhů polymerů s vtištěným iontem UO_2^{2+} [22,68-71].

3.6.3 Sorbenty na anorganické bázi [2,3]

Nejčastějším typem anorganických sorbentů jsou sorbenty založené na silikagelu, ale také na různých typech dalších oxidů (viz obrázek č. 3). Pevné sorbenty založené na silikagelu mají za různých podmínek vysokou mechanickou, teplotní a chemickou stabilitu a velmi často vykazují dobrou selektivitu k iontům různých kovů. U těchto sorbentů je limitováno jejich použití přítomností zbytkových silanolových skupin na povrchu a užším rozmezím pH pro jejich použití.

3.6.3.1 Silikagel a jeho modifikace

Silikagel je vhodný pevný sorbent, protože během procesu neobtná ani se jinak mechanicky nedeformuje. Celkově má vysokou mechanickou a teplotní odolnost a může být tepelně upravován. Po přidání chelatačního činidla nastává modifikace silikagelu. Takto vznikající produkty jsou značně stabilní. Jak již bylo zmíněno, pro povrch silikagelu jsou charakteristické silanolové skupiny ($-\text{Si}-\text{OH}$), které vykazují slabou iontovou výměnu, což je příčina nízkých interakcí. Kvantitativní retence je velmi závislá na pH, zpravidla je vyžadováno pH větší než 7,5-8, v kyselém prostředí jsou silanolové skupiny proponované a tím jejich iontovýměnná kapacita klesá. Navíc je tento sorbent velmi málo selektivní a náchylný k hydrolyze v alkalickém prostředí. Z těchto důvodů se často uplatňuje modifikace. Tím se zlepšují všechny parametry, ale především selektivita. Existují dva základní přístupy k modifikaci silikagelu pomocí organických činidel: a) používá se chemická imobilizace nebo b) fyzikální adsorpce. V prvním případě je chemická vazba vytvořena mezi funkční skupinou nacházející se na povrchu a již zmíněnou organickou sloučeninou. V druhém přístupu je organická látka přímo adsorbována na silanolové funkční skupiny vyskytující se na povrchu silikagelu povrchovou adsorpční vazbou. Mezi nejčastěji používané organické látky patří chelatační činidla. Velmi citlivým výběrem chelatačního činidla se může tento sorbent použít pro speciální studie [72]. Volbou neselektivního činidla se dá zajistit simultánní prekoncentraci více prvků [73]. Navzdory chemické vazbě funkčních skupin na povrch silikagelu zde zůstávají i volné silanolové skupiny. Jejich počet se snižuje na minimum, a to nejčastěji pomocí takzvaného endcapping procesu s využitím trimethylchlorsilanu, který reaguje se silanolovou skupinou (viz obrázek č. 10) [74].



Obr. č. 10. Princip tzv. end-cappingu - volná silanolová skupina (uprostřed) na povrchu silikagelu upraveného pomocí C18 je eliminována pomocí trimethylchlorsilanu. [74].

Normální fáze

Sorbent obsahující normální fázi (polární sorbent) je nejčastěji používán pro extrakci polárních analytů z nepolárních organických rozpouštědel. Retenční mechanismus je založen na vazbách, jako jsou vodíkové můstky, dipól-dipól a interakce mezi polárním analytem a polární stacionární fází na bázi elektrostatické vazby. Jako stacionární fáze se vedle silikagelu používá například alumina nebo Florisil®. Vysoká selektivita sorbentu může

být zajištěna vhodnou volbou polarity roztoku použitého pro kondicionaci sorbentu. Rozhodující pro proces je polarita roztoku, v němž je analyt nanášen na kolonku a v neposlední řadě také polarita eluční směsi. Analyty lze eluovat roztoky organických rozpouštědel, například methanolem nebo isopropanolem, v kombinaci s nepolárním organickým rozpouštědlem.

Klasický typ silikagelu se pro prekoncentraci uranu využívá již řadu let. Používá se, jak modifikovaný pomocí organických (chelatačních) činidel, tak i nemodifikovaný [75-77]. Při prekoncentraci se používá klasické kolonové uspořádání. V poslední době se často využívá nový typ silikagelu, a to jeho mezoporesní varianta (nanočástice SiO_2). Tento druh silikagelu využili Yousefi a kol. [78] pro prekoncentraci uranu (VI) a thoria (IV). K modifikaci silikagelu použili 5-nitro-2-furaldehyd, optimální pH pro sorpci bylo 5,5, přičemž takto získaný sorbent jevil dobrou sorpční kapacitu $47 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Stejná forma silikagelu byla použita pro prekoncentraci uranu (VI) ovšem s jiným chelatačním činidlem, a to aldehydem kyseliny salicylové. Metoda vykazovala podobné výsledky jako předešlá, získaný sorbent neměl vysokou sorpční kapacitu ($10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) [79]. Modifikovaný silikagel byl použit pro prekoncentraci uranu (VI) [80]. V prvním kroku byl silikagel impregnován pomocí 3-aminopropyltrimethylsilanu, který ve druhém kroku reagoval s murexidem. Takto vytvořený sorbent měl při pH 5,5 sorpční kapacitu $1,13 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ a byl aplikován na syntetické vzorky mořské a podzemní vody. Faktor obohacení byl vyčíslen na 400, přičemž se projevovala také velká selektivita vzniklého sorbentu. Další možnost úpravy silikagelu pomocí vysokomolekulárního sacharidu Xanthanu vyvinuli Krishna a kol. [81], vzniklý sorbent vykazoval velmi vysokou sorpční kapacitu ($64,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), a to ve velkém rozsahu pH 5-9, metoda byla s úspěchem použita pro prekoncentraci a separaci uranu (VI) z geologických vzorků (půda, sedimenty a monazitové píský).

Reverzní fáze

Extrakce pomocí tzv. reverzní fáze u nepolárního sorbentu se používá pro sorpci hydrofobních nebo polárních organických analytů z vodných roztoků. Uhlíkové řetězce, jak na sorbentu, tak na analytu, jsou k sobě poutány slabými vzájemnými silami (Van der Waalsovými). Nejčastěji sorbenty s reverzní fází obsahují nasycený uhlíkový řetězec například C18, C8 a poly(styrendivinylbenzen) nebo aromatický substituent, na příklad fenyl. Nevýhodou tohoto typu pevného sorbentu je jeho nízká selektivita. Při použití tohoto sorbentu se musí klást velký důraz na přípravu (kondicionaci) sorbentu a volbu směsi, která se používá pro uvolnění nasorbovaného analytu (eluční směs). Nejčastější eluční směs bývá kombinace organického rozpouštědla (metanol, etanol, acetonitril, aceton atd.) s anorganickou kyselinou o různé koncentraci (HCl, HNO_3 atd.).

Silikagel s vázaným oktyl silanem byl modifikován chelatačním činidlem 8-hydroxy-chinolinem a vzniklý sorbent byl využit při prekoncentraci uranu (VI) z mořské vody. K finálnímu stanovení uranu (VI) byla využita polarografie, sorbent nejlépe sorboval při pH 5,5 a faktor obohacení byl 100 [82]. Sorbent s oktadecyl silanem vázaným na silikagel využili Sadeghi a kol. [83] na prekoncentraci uranu (VI) z přírodních vod. Sorbent modifikovali pomocí Pyroxicamu, přičemž optimální hodnota pH pro sorpci byla 4,0-5,5.

Iontová výměna

Iontově výměnný mechanismus lze použít po extrakci nabitých analytů z roztoků s malou iontovou silou, a to vodných nebo organických. Sorbent zachycuje analyt na bázi iontoměničového mechanismu. Tento analyt je zachycen na negativně nabitých funkčních

skupinách pevného sorbentu obsahující funkční skupiny karboxylové nebo sulfonové kyseliny. Naopak negativně nabitý analyt obsahující funkční skupinu kyseliny karboxylové nebo sulfonové je zachycován na kladně nabitých funkčních skupinách sorbentu. Tento sorbent nejčastěji obsahuje různě polární aminy jako substituenty, které udělují iontoměničči aniontoměničový charakter. Iontovýměnný mechanismus je tedy založen na vysoko-energetické coulombické interakci mezi sorbentem a analytem. Na koloně se zachytí pouze vhodné sloučeniny a ostatní součásti matrice jsou odplaveny při samotné retenci analytu, anebo při následném proplachu kolonky. Analyty jsou nejčastěji eluovány pomocí roztoků solí nebo pufrů s vysokou iontovou silou nebo silnými kyselinami a zásadami. Vhodné eluční činidlo může vzniknout kombinací předešlých.

3.6.3.2 Aktivní uhlí

Zhao a kol. [84] impregnovali komerčně vyráběné aktivní uhlí benzoyl thiomočovinou a použili takto připravený sorbent pro prekoncentraci uranu (VI), pro finální stanovení využili ICP-OES. Metoda nebyla aplikována na žádné reálné vzorky. Diarylazobisfenol (DAB) byl použit pro modifikaci aktivního uhlí. Sorbent byl syntetizován, charakterizován a poté použit pro prekoncentraci stopového množství uranu (VI) z půdy a sedimentů. Byl zjištěn velice dobrý detekční limit metody $5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a uspokojivá správnost vyvinuté metody pro mořské sedimenty [85].

Tabulka 1 – Přehled vybraných metod SPE, vyvinutých pro separaci a prekoncentraci uranu

	Modifikační činidlo	Pevný sorbent	pH	Sorpční kap.	FO	Aplikace	Detekce	Ref.
1	Kyselina jantarová	XAD-4	4,5-8,0	12,30 mg·g ⁻¹	-	půda, sedimenty	UV-VIS	[41]
2	8-Hydroxychinolin	XAD-4	4,0-6,0	11,50 mmol·g ⁻¹	200	půda, sedimenty	UV-VIS	[42]
3	Bicin (N,N-bis(2-hydroxyethyl)glycin)	XAD-4	4,5-9,0	0,38 mmol·g ⁻¹	-	-	ICP-OES	[44]
4	Octacarboxymethyl-1-methylcalix[4]resorciarene	XAD-4	5,0-7,0	0,27mmol·g ⁻¹	100	syntetické vzorky	UV-VIS	[45]
5	o-Vanillinsemikarbazon	XAD-4	6,0-8,0	2,89 mg·g ⁻¹	-	voda	UV-VIS	[46]
6	2,6-Diacetylpyridin	XAD-4	5,5	0,74mmol·g ⁻¹	-	mořská voda	ICP-MS	[47]
7	8-Hydroxychinolin	XAD-4	4,0-5,5	-	200	-	UV-VIS	[43]
8	Cyanex 272, Cyanex 302	XAD-2	-	-	500	pouze separace	ICP-OES	[40]
9	Pyrogallol	XAD-2	5,5-6,2	4,49 mg·g ⁻¹	-	pouze separace	FAAS	[39]
10	2,2'-[1,2-fenylbis(oxy)]dioctová kyselina	XAD-2000	5,5-7,0	0,11mmol·g ⁻¹	-	geologické mat.	UV-VIS	[48]
11	{[(2-arsonofenyl)amino]methyl} fenyl fosfonová kyselina	XAD-16	5,0	1,49 mmol·g ⁻¹	365	voda	UV-VIS fluorimetrie	[50]
12	N,N-Dibutyl-N'-benzoyl thiomocovina	XAD-16	4,5-7,0	0,90 mmol·g ⁻¹	-	syntetická voda	UV-VIS	[51]
13	4,4-bis-[bis-(2-ethyl-hexyl)-carbamoyl]-2-oxo-butyl fosfinová kyseliny	XAD-16	6,0-6,5	1,59 mmol·g ⁻¹	333	Syntetické environmentální vzorky	fluorimetrie	[49]
14	2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-diethylamino fenol	Ammoniumtetrafenylborat-naftalen	7,0-9,5	0,65 mg·g ⁻¹	166	slitiny kovů	UV-VIS	[58]
15	Alkylfosfonová kyselina a fosfonová kyselina	polystyren-divinylbenzen	4,0	-	-	kyselé vody	-	[59]
16	4-(2-Thiazolylazo)resorcinol	XVI (chelatační pryskyřice)	5,4-5,5	-	-	geologické vzorky	ICP-OES	[60]
17	N,N,N',N'-Tetrahexylmalonamid	Merrifield polymer	-	0,65 mmol·g ⁻¹	400	kyselé vody	UV-VIS	[61]
18	Calix[4]aren-o-vanillinsemikarbazon	Merrifield polymer	6,0-7,0	-	143	voda, geologické vzorky	UV-VIS AAS	[62]
19	8-hydroxychinolin	Merrifield polymer	5,0-6,0	120,30 mg·g ⁻¹	100	sedimenty, půda	UV-VIS	[63]
20	Serin	Chitosan	8,0	-	100	mořská voda	ICP-MS	[64]

Tabulka 1 pokračování

	Modifikační činidlo	Pevný sorbent	pH	Sorpční kap.	FO	Aplikace	Detekce	Ref.
21	3,4-Dihydroxybenzoylmethyl fosfonová kyselina	AXAD-16	6,0-6,5	1,66 mmol·g ⁻¹	333	voda a monazitové písky	UV-VIS	[65]
22	5-Nitro-2-furaldehyd (fural)	Mezoporézní silikagel (MCM-41)	5,5	47,00 mg·g ⁻¹	-	CRM	ICP-OES	[78]
23	Murexid	Silikagel	5,5	1,13 mmol·g ⁻¹	400	syntetická mořská a podzemní voda	UV-VIS	[80]
24	Aldehyd kyseliny salicylové	Mezoporézní silikagel (MCM-41)	5	10,00 mg·g ⁻¹	100	voda	ICP-OES	[79]
25	Xanthan	Silikagel	5,0-9,0	64,50 mg·g ⁻¹	-	půda, sedimenty a monazitové písky	UV-VIS	[81]
26	8-hydroxichynolin	Silikage-C8	5,5	-	100	mořská voda	polarografie	[82]
27	Piroxicam	Silikage-C18	4,0-5,5	-	-	voda	UV-VIS	[83]
28	Benzoylthiomočovina	Aktivní uhlí	5,0	-	-	CRM	ICP-OES	[84]
29	Diarylazobisfenol	Aktivní uhlí	4,0-5,0	18,35 mg·g ⁻¹	-	půda, sedimenty	UV-VIS	[85]
30	9-Fenyl-3-fluoron	Duolite XAD-761	4,0-6,0	-	-	voda	ICP-MS	[86]

FO-Faktor obohacení

4 Stanovení uranu s využitím atomové spektroskopie

Pro analýzu množství uranu ve složkách životního prostředí a v biologickém materiálu se využívají nejrůznější analytické metody. Za nejpoužívanější metody stanovení uranu v dnešní době lze považovat metody založené na principu atomové absorpce (AAS), atomové emise (ICP-OES) a metody využívající hmotnostní spektrometrii (ICP-MS). Za nejvhodnější metodu pro rutinní analýzy lze považovat indukčně vázané plasma s hmotnostní detekcí (ICP-MS). Nicméně, vysoké pořizovací a provozní náklady pro tuto metodu jsou mimo finanční možnosti mnoha laboratoří. Vhodnou alternativní technikou je elektrotermická AAS (ET-AAS) a ICP-OES, které lze snadno automatizovat a provozovat s nižšími náklady, avšak tyto metody mají nižší citlivost. K vyřešení tohoto problému je nutné před samotnou analýzou zařadit některou ze separačních nebo prekoncentračních technik.

4.1 Plamenová atomová absorpční spektrometrie

Plamenová atomová absorpční spektrometrie (FAAS) je dobře zavedená technika vzhledem k její relativně vysoké citlivosti, selektivitě, rychlosti a nižších nákladech na stanovení velkého počtu prvků v různých typech matric [87]. Ne moc časté využití této techniky pro stanovení uranu lze vysvětlit slabostí čar v komplexním spektru uranu a skutečností, že jeho komplexy nejsou v plameni zcela disociovány [88]. Jedna z mála nevýhod FAAS je nedostatečná citlivost pro některé žáruvzdorné prvky, zejména pro uran, a to z důvodu vysoké stability jeho oxidů, které vznikají v plameni (U_3O_8 , UO_2 a UO) [87]. Přesto existuje několik analytických postupů stanovení uranu pomocí FAAS.

4.1.1 Využití FAAS pro stanovení uranu

Nejcitlivější absorpční čary uranu se nachází při 358,5 nm a 356,7 nm, z čehož 358,5 nm je ta citlivější. To je také ovšem oblast, kde se vyskytují absorpční pásy CN radikálu, které způsobují vysokou hodnotu pozadí. Z tohoto důvodu se pro zvýšení instrumentální citlivosti může použít absorpční čára při 356,7 nm [89]. Kromě těchto způsobů může být uran stanoven při 351,5 nm za použití plamene oxidu dusného-acetilenu [90]. I když existují i jiné vzdálené čary v oblasti absorpce CN, citlivost je natolik nízká, že je nelze využít pro analytické účely při stanovení uranu pomocí FAAS [89]. Stanovení uranu pomocí FAAS vyžaduje vyšší teploty, než jaké poskytuje plamen vzduch-acetylen. I s použitím vysoké teploty a plamene oxidu dusného-acetylen, je dosaženo nízké citlivosti pro uran. Ionizace uranu v plameni oxidu dusného-acetylen je přibližně 45 %. Po přidání činidla pro potlačení ionizace, jako například alkalické kovy, nelze zcela ionizaci uranu potlačit, nastává však výrazné zvýšení absorpce [89]. Welz a Sperling [90] uvádějí, že $1\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ chloridu draselného, může být přidán ke všem měřeným roztokům pro potlačení tohoto efektu. Přítomnost kovů, které v plameni tvoří stabilní oxidy, jako je hliník, titan a galium, poskytuje efektivní zvýšení signálu absorpce. Tento efekt je způsobený soutěží o dostupný kyslík v plameni, přesouvá chemickou rovnováhu směrem k atomizaci oxidů uranu a poskytuje lepší citlivost [89]. Například přítomnost $800\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ hliníku vyústil ve čtyřnásobné posílení signálu [90].

Další možností zvýšit citlivost je nepřímé stanovení uranu FAAS, tato metoda ovšem nebyla podrobně prozkoumána. Jako příklad může sloužit metoda vyvinutá Olšem a Dasem [87] pomocí plamene vzduch-acetylen. Princip metody se zakládá na redukci mědi (II)

pomocí uranu (IV), následuje vznik komplexu Cu (I) s 2,9-dimetyl-1,10-fenantrolinem. Uran je pak stanoven měřením mědi pomocí FAAS po re-extrakci do kyseliny chlorovodíkové. Dosažená citlivost činila 4,9 µg uranu s horní hranicí 500 µg.

4.2 Atomová absorpce s elektrotermickou atomizací

Atomová absorpce s elektrotermickou atomizací (ET-AAS) s využitím grafitového atomizátoru, je jednou z nejčastěji používaných metod pro stopovou analýzu ve složitých matricích a kontrolu kvality a to díky své vysoké citlivosti. Kromě toho má ET-AAS řadu výhod, jako je nízká spotřeba vzorku (2-50 µl), malá časová náročnost přípravy vzorků, nižší spektrální interference a možnost odstranění matrice z analytu pomocí sušení a pyrolýzy před samotnou atomizací [91]. Tato metoda se pro stanovení uranu používá a to i přes poměrně nevýhodný detekční limit.

4.2.1 Využití ET-AAS pro stanovení uranu

Podle Welze [90] je uran jeden z prvků s nejnižší citlivostí v AAS vůbec. V podélně zahříváném atomizátoru při teplotě atomizace 2650 °C bylo dosaženo charakteristické hmotnosti 12 ng a při příčném ohřevu s teplotou atomizace 2550 °C 40 ng. Norval [92] našel detekční limit 0,6 µg·ml⁻¹ při teplotě atomizace 2750 °C při použití pyrolyticky potaženého grafitového atomizátoru. Atomizace uranu v grafitovém atomizátoru se zdá být komplikovaný proces. Citlivost metody pro stanovení uranu je nepříznivě ovlivněna tvorbou většího počtu termicky značně stabilních oxidů jako například U₃O₈, U₃O₅ a U₂O₄ případně UO₂ [91].

Dalším důvodem proč je snížena citlivost uranu v ET-AAS je fakt, že ne veškerý uran se nachází v atomární formě. Při teplotě kolem 2400 °C se tvoří stabilní žáruvzdorné karbidy jako důsledek neúplné atomizace uranu. Přítomnost karbidu (UC a UC₂) zhoršuje detekční limit a snižuje přesnost metody a zároveň způsobuje značný paměťový efekt [93]. Kromě uranu tvoří žáruvzdorné karbidy ještě některé prvky jako např.: V, Cr, As, Ba, Ta, W, B, Si, La, Mo a Nb. Typ vznikajícího karbidu závisí převážně na používané teplotě a na druhu matrice. Teplota potřebná pro rozklad karbidů je přibližně 3000 – 4000 °C, což je teplota vyšší, než je sublimační teplota grafitu [94,95].

Pro snížení negativních účinků způsobených tvorbou karbidů uranu a tím zvýšení citlivosti ET-AAS je nutno použít vyšší atomizační teploty (nad 2600 °C). Takto vysoká teplota nám ovšem výrazně snižuje životnost atomizátoru a to v důsledku oxidace jeho vnějšího povrchu. Takto zoxidovaný vnější povrch dále podporuje interakci uhlíku s uranem a vznik karbidů, což způsobuje další degradaci vnitřního povrchu [92].

Pro snížení tvorby karbidů, zlepšení citlivosti, reprodukovatelnosti a životnosti atomizátoru, byly použity některé chemické modifikátory. Pokles signálu uranu byl zaznamenán při použití NaCl, MgCl₂ a Pb [96]. Přítomnost NaCl při stanovení uranu značně zvyšovala paměťový efekt. Tento efekt lze pozorovat i při vyšších teplotách než 2700 °C. Paměťový efekt dále silně roste v přítomnosti mořské vody vzhledem k vysokému obsahu NaCl [94].

Goyal a kol. [97] vyvinuli metodu stanovení stopových koncentrací uranu pomocí ET-AAS v přítomnosti plutonia jako hlavního matričního prvku na vzdory problémů spojených s disociací oxidů plutonia a tvorbě karbidů uranu. Tato metoda vykazuje dostatečnou přesnost, citlivost a dostatečnou odolnost vůči koncentraci plutonia, a to až do jeho koncentrace 5 mg·ml⁻¹.

Vzhledem k problémům spojených s atomizací uranu (oxidy, karbidy) a jeho paměťovým efektem, je stanovení uranu pomocí ET-AAS stále velmi málo rozšířené. Využití nových separačních a prekoncentračních technik ve spojení s novými atomizátory a modifikátory, využití této metody jistě zvýší.

4.3 Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) je široce uznávaná technika pro stanovení kovů, a to pro její vysokou citlivost a relativní netečnost vůči matričnímu efektu. Stanovení uranu pomocí ICP-OES není ovlivněno tak jako stanovení pomocí FAAS a ET-AAS interferencemi, způsobenými tvorbou karbidů a oxidů uranu. Teplota plasmy přibližně 6000 K je pravděpodobně dostatečně vysoká pro disociaci UO molekul [96]. Tímto efektem můžeme vysvětlit vysokou citlivost ICP-OES při stanovení uranu, ale při stanovení uranu v komplexních maticích dochází ke vzniku spektrálních interferencí a matričního efektu [98]. U ICP-OES může také docházet ke snížení signálu v důsledku ucpání nebulizeru při analýze vzorků obsahující větší množství rozpuštěných solí [99].

4.3.1 Výběr spektrální čáry pro stanovení uranu pomocí ICP-OES

Uran má několik spektrálních čar v rozmezí 200 – 450 nm, žádná z nich nemá vysokou emisní intenzitu. Scott [100] uvedl, že navzdory zvýšenému počtu čar žádná z jeho atomových čar nemá dostatečnou intenzitu pro stanovení uranu pomocí ICP-OES. Bylo prokázáno, že ve spektru se vyskytuje pouze emise z iontových čar. Pro nejvyšší poměr signálu a pozadí a pro co nejnižší detekční limit musí dojít k optimalizaci provozních parametrů (výkon plazmatu, průtoky plynu-argonu, průtok plynu nebulizerem atd.). K získání správného emisního měření uranu s využitím ICP-OES je nezbytné nalézt vhodnou vlnovou délku s vysokou citlivostí a nízkými interferencemi, způsobenými matričními prvky [101,102].

4.3.2 Interference dalších prvků při stanovení uranu pomocí ICP-OES

Stanovení uranu pomocí ICP-OES je značně komplikováno spektrálními interferencemi, které jsou způsobeny přítomností dalších prvků. Velké množství vzácných prvků a thorium mohou rušit stanovení uranu, a to už při jejich desetinásobném nadbytku [102]. Vápník, železo, vanad a zirkon silně ovlivňují emisní spektrum uranu. Vnášení jednoduše ionizovatelných prvků jako vápník může způsobit vznik značného matričního efektu, a to hlavně při jejich velkém nadbytku v matici. Příkladem takové matrice může být například mořská voda, sedimenty nebo vzorky hornin a půdy. Prvky s vysokou ionizační energií mohou také způsobovat matriční efekty, ale pouze při jejich značném nadbytku [103].

Fugino a kol. studovali detailně vliv vápníku na stanovení uranu pomocí ICP-OES [101,102]. Intenzita některých emisních čar uranu vzrostla po přidavku syntetického hydroxyapatitu, a to dokonce bez přítomnosti uranu. Intenzita emise klesala po přidavku hydroxyapatitu až do jeho koncentrace 10 mg·ml⁻¹. Tato interference se dá vysvětlit přítomností velkého množství interferujících prvků, které způsobují změny v termální charakteristice plasmatu, v účinnosti excitace analytu a jeho změny distribuce v plasmě [103]. Scott a kol. využili pro korekci interferencí způsobených vápníkem a železem simultánní stanovení těchto prvků multikanálového spektrometru [100]. Přesto většina metod doporučených a používaných pro odstranění interference prvků je založena na separaci,

popřípadě prekoncentraci. Zaror a kol. využili pro odstranění interference vápníku při stanovení uranu pomocí ICP-OES aniontovou chromatografií [104].

4.3.3 Vliv kyseliny na stanovení uranu pomocí ICP

Velké množství spektrálních analytických metod vyžaduje pro analýzu kapalně vzorky. Proto bylo vyvinuto mnoho analytických postupů zabývajících se rozkladem vzorku, velké množství těchto metod zahrnuje použití koncentrovaných kyselin nebo jejich směsí. Dále se kyselina přidává do vzorků pro jejich stabilizaci.

Pro ICP-MS jsou nevhodné vzorky, které mají koncentraci kyseliny více než 5 % [105]. Vyšší koncentrace kyseliny při stanovení na ICP-OES nebo ICP-MS ovlivňuje fyzikální vlastnosti roztoku vzorku. Mění se zejména funkce nebulizeru, kdy dochází ke změně velikosti částic tvořící aerosol a tím k modifikaci množství roztoku zaváděného do plasmatu. Vždy musí být dostatečně vyřešeny interference způsobené přítomností kyseliny ve vzorku při detekci uranu pomocí ICP-OES nebo ICP-MS [103,106]. Tyto interference mohou nastat vlivem změn atomizace a excitace analytu, které jsou způsobeny změnou elektrochemické hustoty a teploty plazmatu v místech reakce kyseliny s plazmatem. Nicméně tento efekt může být minimalizován dobrou optimalizací provozních podmínek [103,107]. Pro odstranění interference, způsobené přítomností kyseliny v ICP-OES a ICP-MS se využívá interní standard.

4.4 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plasmatem

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plasmatem (ICP-MS) je aktuálně považována za jednu z nejdůležitějších analytických technik pro stanovení celkové koncentrace a izotopového zastoupení pro aktinoidy. Zásadní výhody ICP-MS jsou minimální čas potřebný pro analýzu, vynikající citlivost a vysoká přesnost. ICP-MS je multielementární technika použitelná pro simultánní stanovení většiny prvků a to pro koncentrace nižší než $1 \text{ pg} \cdot \text{ml}^{-1}$ v případě kapalných vzorků s využitím sektorového analyzátoru. Díky separaci podle poměru hmotnost/náboj (hmotnost) nemusí docházet k předběžnému zpracování vzorku před analýzou [95,108,109]. ICP-MS může být použito pro stanovení izotopového zastoupení (izotopového poměru) uranu v různých environmentálních matricích. S ohledem na nízké detekční limity, malý objem vzorku a nízký čas analýzy je tato metoda vhodná pro rutinní a online analýzy všech přírodních izotopů uranu (^{234}U , ^{235}U , ^{238}U). Je nutné zdůraznit, že při analýze environmentálních vzorků existuje mezi izotopy značný rozdíl. Nejsnadněji probíhá analýza izotopu ^{238}U , který je nejhojněji zastoupen, též izotop ^{235}U lze stanovovat bez větších problémů přímo. Pro izotop ^{234}U analýzu musí předcházet prekoncentrace. Pro rutinní analýzy environmentálních vzorků je tudíž k dispozici pouze izotop ^{235}U a ^{238}U .

4.4.1 Interference při stanovení uranu pomocí ICP-MS

Také při použití ICP-MS se vyskytují různé druhy interferencí. Spektrální interference jsou tvořeny atomovými ionty, více nabitými atomy a molekulárními ionty. Původem interference je shodnost hmotností analyzovaného prvku s hmotností interferentu. Tento typ interferencí se nevyskytuje u přístrojů s vysokým rozlišením. U běžných přístrojů se pro odstranění spektrálních interferencí používá kolizně reakční cela s využitím He jako kolizního plynu či H_2 jako reakčního plynu. Starší typy přístrojů bez kolizně reakční cely využívaly matematických

přepočtů nebo zařazení prekoncentračního kroku před samotnou analýzou. Dalším typem interferencí jsou takzvané nespektrální interference. Jsou nejčastěji způsobené odlišností viskozity, povrchového napětí, hustoty a celkového obsahu matričních prvků v analyzovaném vzorku. Všechny tyto vlastnosti mají značný vliv na zavádění vzorku do plasmatu (horší tvorba aerosolu v nebulizéru, špatná funkce mlžné komory) z čehož vyplývá špatná ionizace vzorku v plasmě. Nejčastějším způsobem odstranění tohoto druhu interferencí je použití vnitřního standardu. Pro uran je to nejčastěji Ir, Bi, Th nebo Ru [109,110,111].

4.4.2 Vliv rozpuštěných solí, pevných částic a dalších látek na ICP-MS

Stejně jako u ICP-OES nemohou být silně zasolené vzorky přímo analyzovány na ICP-MS, protože vysoká koncentrace solí ve vzorku výrazně potlačuje ionizaci analytu. Navíc u silně zasolených environmentálních vzorků, obsahujících převážně velké množství Na, K, Ca, Mg, dochází k akumulaci těchto prvků na stěně nebulizéru, mlžné komory, hořáku a kónech. Nerozpuštěné části mohou dále způsobovat mechanické potíže, jako např. ucpávání nebulizéru [112,113,114]. Depozice interferujících prvků z matrice na kóny má značný vliv na přesnost a správnost analytických výsledků. Tento efekt se vyskytuje již po nasátí několika mililitrů vzorku [115,116]. Kromě toho může také dojít k poškození hmotnostního analyzátoru, zvláště detektoru. Odstranění těchto nežádoucích jevů můžeme docílit zředěním vzorku nebo jeho separací případně prekoncentrací, nejčastěji však jejich vhodnou kombinací.

Vliv kyselin na stanovení uranu pomocí ICP byl popsán v kapitole ICP-OES. Paměťový efekt se při stanovení uranu pomocí ICP-MS téměř nevyskytuje, v kladném případě mu lze velice jednoduše předejít dostatečným čištěním částí ICP a kónů.

4.4.3 Citlivost ICP-MS

Je možné přímé stanovení koncentrace uranu v povrchových vodách s využitím izotopu ^{238}U , protože detekční limit je často nižší než $0,1 \text{ pg}\cdot\text{ml}^{-1}$. Ale vzorky pitné vody mají obecně obsah výrazně nižší než je detekční limit běžně používaných ICP-MS [109]. V tomto případě se musí zařadit prekoncentrace před samotnou analýzou. Prekoncentrace a separace je nutná v případě silně zasolených roztoků (viz předešlá kapitola) a obecně u vzorků, jejichž koncentrační hladina uranu se nachází v jednotkách $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ a níže [115,116]. Při využití sektorových přístrojů však tato nutnost odpadá.

CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Práce byla rozdělena do čtyř částí:

Optimalizace metody pro stanovení uranu pomocí ICP-OES

Byl proveden výběr vhodných analytických čar uranu, prostudován vliv parametrů přístroje, přítomnosti minerálních kyselin, tenzidu a organického činidla na intenzitu signálu. Podrobně provést kvantitativní vyhodnocení výsledků stanovení, včetně zvážení použití metody vnitřního standardu.

Optimalizace metody pro stanovení uranu pomocí ICP-MS

Provést výběr vhodného izotopu uranu pro měření a nalézt vhodný vnitřní standard. Prostudovat vliv parametru přístroje, přítomnosti minerálních kyselin, tenzidu a organického činidla na intenzitu signálu. Podrobně provést kvantitativní vyhodnocení výsledků stanovení.

Optimalizace sorpčního postupu

Nalézt optimální podmínky pro prekoncentraci uranu (VI) s využitím modifikovaných silikagelů (Silikagel-C18, Silikagel-C8 a Silikagel-Fenyl), popřípadě makroporézních polymerů Amberlit XAD (XAD 4 a XAD 16). Pro jednotlivé typy sorbentů provést podrobné studie vlivu kationových tenzidů a organických činidel (4-(2-pyridylazo)resorcinol, 8-hydroxychinolin-5-sulfonová kyselina, Ammonium pyrrolidindithiokarbamidátu a 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny) na účinnost sorpce, a dále prošetřit optimální eluční systém. Pro soustavu vykazující nejvyšší účinnost sorpce provést prošetření vlivu makro i mikrokonzentrací doprovodných prvků, jejichž obsah se předpokládá v reálných vzorcích vod.

Aplikace prekoncentrační techniky pro uran (VI) na reálné vzorky vod

Optimální prekoncentrační postupy aplikovat na reálné typy přírodních vod, s různým obsahem uranu.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5 Použité přístroje a chemikálie

5.1 Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

ICP spektrometr IRIS AP

Pro měření byl použit ICP spektrometr IRIS AP (Thermo Jarrell Ash, USA) s plazmovým výbojem v axiálním uspořádání, echelle spektrometrem a polovodičovým CID detektorem (pole 512 x 512 pixelů, s aktivní plochou 14 x 14 mm a integrací s přímým přístupem a nedestruktivním čtením všech pixelů, při pracovní teplotě -80 °C). Detektor CID, použitý s echelle optikou, umožňuje simultánní přístup k libovolné vlnové délce ve spektru v rozsahu od 175 do 900 nm. Neexistuje žádná souvislost mezi rychlostí a počtem požadovaných vlnových délek. Se spojitým pokrytím vlnových délek dochází také k simultánní korekci na pozadí, což minimalizuje přirozený šum plazmy a šum, který může být způsoben vzorky s vysokými obsahy rozpuštěných pevných látek.

ICP spektrometr JY 170 Ultratrace

Disperzní systém optického spektrometru Jobin Yvon 170 (HORIBA Jobin Yvon, Les Ulis, Francie) s indukčně vázaným plazmatem je vybaven monochromátorem typu Czerny-Turner s ohniskovou vzdáleností 1 m, jenž umožňuje sekvenční měření a polychromátorem, konstrukce Paschen-Runge, umožňujícím simultánní analýzu. Vzorek je z ablační komory transportován do plazmové hlavice nosným plynem argonem.

5.2 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

Byl použit přístroj Agilent 7500ce (Agilent Technologies, Japonsko). Přístroj je vybaven „solid state“ generátorem s frekvencí 27,12 MHz o příkonu 1500 W a hloubkou vzorkování 8 mm. Tříkanálovou peristaltickou pumpou byl čerpán roztok vzorku rychlostí 0,4 ml·min⁻¹. Vzorek byl zmlžován křemenným koncentrickým zmlžovačem MicroMist® a přes křemennou chlazenou Scottovou zmlžovací komoru aerosol vstupoval injektorem (Ø 2,5 mm) do plazmatu.

K nastavení základních parametrů ICP-MS, které ovlivňují analytický signál, byly připraveny ladící roztoky. V normálním modu dochází k vysoké signálové odezvě napříč hmotnostním rozsahem s dobrou krátkodobou stabilitou, nízkým pozadím, nízkým signálem iontů oxidů kovů a dvojnásobně nabitých iontů. Byl připraven ladící roztok č. 1, obsahující 1 mg·l⁻¹ Ce, Li, Y a Tl ve 2% HNO₃. V případě spektrometru Agilent 7500ce je doporučováno sledovat poměr CeO⁺/Ce⁺ a Ce²⁺/Ce⁺. Vhodný signál oxidů je ≤ 1,5 % a dvojnásobně nabitých iontů ≤ 3 %. Rozsah hmotností vymezovaly ostatní prvky (Li pro nízké hmoty, Y pro střední a Tl pro vysoké hmoty). Předpokládané hodnoty signálu analytů byly > 3000/8000/4000 impulsů za sekundu a RSD% < 5 %. Makeup plyn („pomocný“ plyn) tvoří společně s nosným plynem proud, který vstupuje do injektoru. Koncentrický zmlžovač MicroMist® pracuje optimálně při průtoku kolem 1,1 l·min⁻¹. Průtok nosného plynu (argonu) byl 0,8 l·min⁻¹, k němu byl přidán make up o průtoku 0,25 l·min⁻¹. Teplota mlžné komory, která patří mezi důležité parametry ovlivňující přítomnost interferentů v plazmatu, byla nastavena na 2 °C. S vyšší teplotou mlžné komory by docházelo k poklesu relativních signálů, jelikož se

se vzrůstající teplotou zvyšuje tenze par a následný vzrůst spotřeby energie na její disociaci vede k poklesu energie potřebné k tvorbě iontů analytů. Jejím ochlazováním bylo napomáháno k odstraňování vodní páry v aerosolu, čímž se snížilo množství vody vstupující do ICP. Hmotnostní spektrometr byl vybaven soustavou iontové optiky (extrakční iontové čočky byly optimalizovány při každém měření), oktapólovým reakčním systémem (kolizně reakční cela), analyzátozem (kvadrupól) a detektorem (elektronový násobič) pracujícím v pulsně-analogovém módu.

Cílem extrakčních čoček je usměrnění toku iontů z plazmatu, extrakční čočky 2 pak urychlují tok iontů z extrakčních čoček 1. Tyto čočky byly nastavovány každý den tak, aby byla zajištěna vysoká citlivost měření. Důvodem bylo především možné postupné znečišťování a zanášení nečistotami. Převážně proto, že šlo o první součást iontové optiky, která přicházela do styku s proudem částic plazmatu. Omega čočky byly umístěny mezi extrakčními čočkami a oktapólem (kolizní celou). Spektrometr Agilent 7500ce má dvě části těchto čoček označené jako omega lens a omega bias. Jejich funkcí je odklonit paprsek iontů z osy tak, aby se zabránilo průchodu fotonů a neutrálním částicím dále do spektrometru. Čočky na vstupu a výstupu z kolizní cely zajišťují průchod iontů touto celou. ICP spektrometr Agilent 7500ce je vybaven elektronásobičem pracujícím současně, jak v analogovém, tak i pulzním módu. Analogový mód vyhodnocuje signály s nižší citlivostí a je používán pro vysoké koncentrace analytů, kdežto pulzní mód zaznamenává signály s vysokou citlivostí a je tedy vhodný pro nízké koncentrace analytů. Bylo třeba nastavit tzv. P/A faktor důležitý pro přepočet signálů při změně měření detektoru z analogového do pulzního módu. Toto nastavení se provádělo před každým měřením, jak doporučuje výrobce.

Pro měření reálných vzorků byla využita kolizní cela. Kolizně reakční cela může být v ICP-MS využita buď jako cela, kdy se jako „reakční“ plyn používá He nebo Ne a kdy dochází především k termalizaci iontů a srážkové fokusaci iontového paprsku, nebo jako reakční cela s reaktivním plynem H_2 nebo CH_4 , kde dochází i k reakcím mezi interferujícími ionty a reakčním plynem a tedy ke snížení interferencí. V normálním modu slouží pouze jako transportní článek iontů k analyzátoru.

5.3 Sorpční aparatura

Aparatura pro sorpci byla složena ze dvou základních částí. První částí bylo vakuové odsávací zařízení Vacuum Manifold (Phenomenex, Torrance, California, USA) napojené na vodní vývěvu. Další částí bylo peristaltické čerpadlo Unipan typ 315 (Unipan, Varšava, Polsko). Kolonka byla se sorbentem nasazena na vakuové odsávací zařízení a současně připojena silikonovou hadičkou o průměru 3 mm k peristaltickému čerpadlu.

6 Použité chemikálie a roztoky

Všechny použité chemikálie byly čistoty suprapur a vyšší.

6.1.1 Standardy

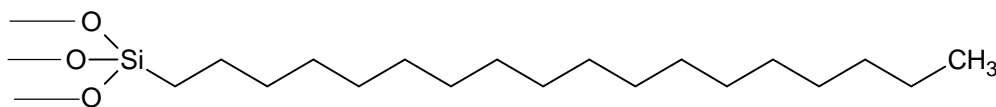
Všechny použité vodné kalibrační roztoky byly na úrovni certifikovaného referenčního materiálu (Analytika, Praha, ČR). Veškeré jednoprvkové standardy byly o koncentraci $1\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ příslušného prvku. Směsné standardy byly v koncentraci $100\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ každého prvku (Analytika, Praha, ČR).

6.1.2 Sorbenty

Kolony obsahující modifikované silikagely byly komerčně dodané přímo k použití.

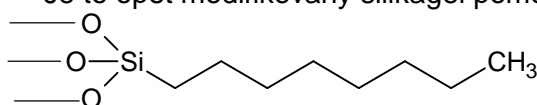
6.1.2.1 Silikagel-C18 (Phenomenex, Torrance, California, USA)

Jedná se o modifikovaný Silikagel pomocí alkyly C18, volné silanolové skupiny jsou deaktivovány pomocí endcappingu. Jeho prodejní označení: C 18-E.



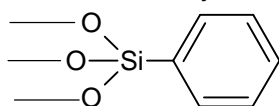
6.1.2.2 Silikagel-C8 (Phenomenex, Torrance, California, USA)

Je to opět modifikovaný silikagel pomocí alkyly C 8.



6.1.2.3 Silikagel-Fenyl (Tessek, Praha, ČR)

Modifikovaný silikagel s ukotvenou fenylovou skupinou.



6.1.2.4 Amberlit XAD (Aldrich, Steinheim, SRN)

Před samotnou sorpcí byly sorpční kolony připraveny následujícím postupem: komerčně zakoupený preparát XAD 4 a XAD 16 o velikosti částic mesh 20-60 byl vysušen při 100°C po dobu 24 hod. a následně pomlet. Z pomletého sorbentu byla vybrána frakce v rozmezí 0,32-0,63 μm . Takto získaný sorbent byl na nejméně 24 hod. ponořen do metanolu pro jeho aktivaci (bobtnání). Aktivovaným sorbentem (200 mg) byly následně plněny prázdné kolony. Naplněné kolony byly v případě okamžitého použití propláchnuty 10 ml acetonu, 10 ml deionizované vody a 10 ml eluční směsí. V případě uschování byly kolony propláchnuty pouze 10 ml metanolu a v metanolu uloženy.

Amberlite XAD 4

Amberlit XAD 4 je polymerní sorbent, dodávaný jako bílá nerozpustná pryskyřice. Je to neionogenní síťovaný polymer (kopolymer styrénu a divinylbenzenu).

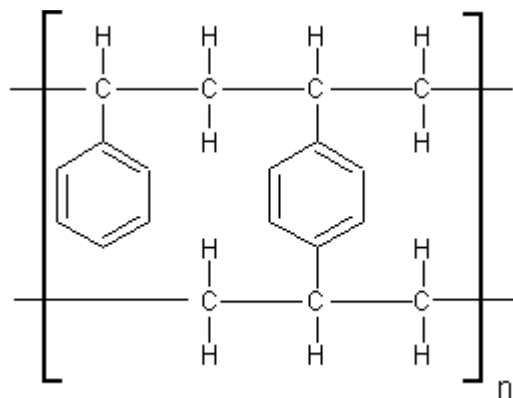
Vlastnosti Amberlitu XAD 4:

Funkční povrch: $\geq 725 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Velikost porů: 50 Å

Nárůst objemu v metanolu: 20 %

Rozsah použitelnosti: pH 0-14



Amberlite XAD 16

Amberlit XAD 16 se od Amberlitu XAD 4 liší pouze svojí polaritou. Tento rozdíl je způsoben odlišným poměrem styrénu a divinylbenzenu.

Vlastnosti Amberlitu XAD 16:

Funkční povrch: $\geq 900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Velikost pórů: 100 Å

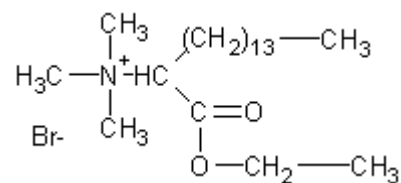
Nárůst objemu v metanolu: 20 %

Rozsah použitelnosti: pH 0-14

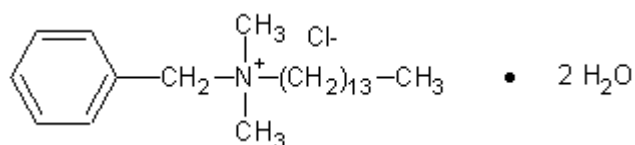
6.1.3 Tenzidy

6.1.3.1 Kationtové

1 – ethoxycarbonylpentadecyltrimethylamonium bromid ($\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{NBr}$, Septonex) - Aventa, Brno, ČR

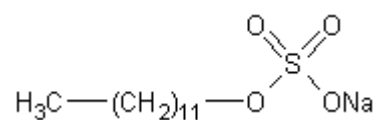


Benzyldimethyltetradecylamonium chlorid ($\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{ClN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Zephiramin) - Merck, Darmstadt, SRN



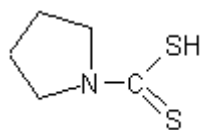
6.1.3.2 Aniontové

Dodecylhydrogensíran sodný ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$) – DDHS (Merck, Německo)

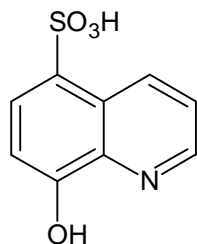


6.1.4 Organická činidla

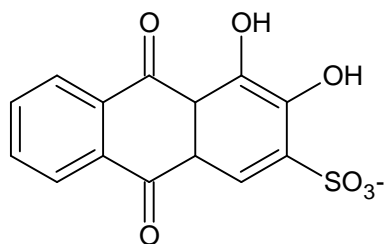
6.1.4.1 Ammonium pyrrolidindithiokarbamidát (Aldrich, Steinheim, SRN)



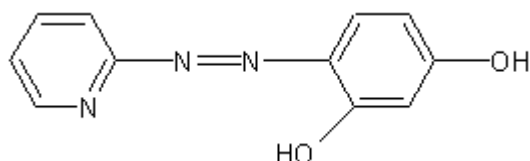
6.1.4.2 8-hydroxychinolin-5-sulfonová kyselina (Aldrich, Steinheim, SRN)



6.1.4.3 Sodná sůl 1,2-dihydroxyantrachinonu-3-sulfonové kyseliny (Aldrich, Steinheim, SRN)



6.1.4.4 4-(2-pyridylazo)resorcinol (Aldrich, Steinheim, SRN)



6.1.5 Ostatní chemikálie

Ostatní použité chemikálie byly rovněž analytické čistoty.

Kyselina chlorovodíková 35% (HCl) - Analytika, Praha, ČR

Kyselina dusičná 65% (HNO₃) – Analytika, Praha, ČR

Aceton (C₃H₆O) – Aldrich, Steinheim, SRN

Etanol (C₂H₆O) – Aldrich, Steinheim, SRN

Kyselina vinná (C₄H₆O₆) – Lachema, Brno, ČR

Peroxid vodíku (H₂O₂) – Fluka, Buchs, Švýcarsko

Chlorid sodný (NaCl) - Lachema, Brno, ČR

7 Charakteristika vzorků

7.1 Povrchová voda

Odběr vzorku povrchové vody byl proveden z vysokohorského plesa (Žabí pleso, Vysoké Tatry, Slovensko), dne 24. června 2010, do tmavých láhví, po odběru byla voda okyselena pomocí HNO_3 a za laboratorní teploty přefiltrována přes $0,45 \mu\text{m}$ membránový filtr.

7.2 Pitná voda

Odběr byl proveden dne 12. července 2010 v laboratoři 3007, Purkyňova 118, Brno, po odběru byla voda okyselena pomocí HNO_3 a za laboratorní teploty přefiltrována přes $0,45 \mu\text{m}$ membránový filtr.

7.3 Vody z těžby a zpracování uranových rud

Byly vybrány tři vzorky vod, první vzorek byl odebrán z Cenomanské zvodně, tato důlní voda (o velmi nízkém pH) se čerpá na povrch a je používána pro těžbu uranu. Druhý vzorek podzemní vody pochází z ochranné, vodárensky významné, Turonské zvodně, která se nachází nad Cenomanskou zvodní. U této vody je do budoucna předpoklad jejího využití jako vody pitné, a tudíž nesmí dojít k její kontaminaci. Třetím vzorkem byl vzorek odebraný z řeky Ploučnice, je to vodoteč, do které je voda přečerpána z retenční nádrže. Odběr byl proveden 12. července 2010, do tmavých láhví, po odběru byla voda okyselena pomocí HNO_3 a za laboratorní teploty přefiltrována přes $0,45 \mu\text{m}$ membránový filtr.

8 Metodika vyhodnocení analytických výsledků

8.1 Mez detekce

Je definována jako absolutní množství nebo koncentrace analytu, které poskytuje signál rovný trojnásobku směrodatné odchylky signálu pozadí [117, 118]. Je vyjádřena vztahem 1:

$$m.d. = \frac{3 s_{BL}}{S} \quad (1)$$

kde, S je citlivost (směrnici kalibrační křivky) a s_{BL} - směrodatná odchylka signálu slepého pokusu.

Mez detekce byla získána desetinasobným proměřením signálu slepého pokusu a vypočtena dle rovnice 1. Tato mez detekce je dále označena jako $X_{3\sigma}$.

8.2 Mez stanovitelnosti

$$m.s. = \frac{10 s_{BL}}{S} \quad (2)$$

Mez stanovitelnosti byla získána desetinasobným proměřením signálu slepého pokusu a vypočtena dle rovnice 2.

8.3 Meze detekce z pásů spolehlivosti kalibrační křivky podle Grahama [119]

Veškeré lineární kalibrační závislosti byly vyhodnoceny podle normy ČSN ISO 8466-1 [50], která popisuje veškeré kroky nutné pro hodnocení statistických charakteristik lineární kalibrační funkce.

8.4 Test homogenity rozptylů [120]

Pro ověření homogenity rozptylů bylo desetkrát opakováno měření při nejnížší a nejvyšší koncentraci pracovního rozsahu (x_1 a x_{10}). Pro tyto koncentrace bylo tedy získáno deset naměřených hodnot $y_{i,j}$ a oba soubory údajů pro koncentrace x_1 a x_{10} byly použity k výpočtu hodnot rozptylů s_1^2 a s_2^2 :

$$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad (3)$$

Kde, n je počet opakování měření, \bar{y} průměrem

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{i,j}}{n_i} \quad (4)$$

pro $i = 1$ nebo $i = 10$

Ke zjištění významnosti v mezních hodnotách pracovního rozsahu se rozptyly testují F- testem. Testová hodnota PG_1 , která se porovná s tabelovanými hodnotami, F-rozdělení se vypočte:

$$PG_1 = \frac{s_{10}^2}{s_1^2} \quad \text{pro } s_{10}^2 > s_1^2 \quad (5)$$

$$PG_1 = \frac{s_1^2}{s_{10}^2} \quad \text{pro } s_1^2 > s_{10}^2 \quad (6)$$

Je-li $PG_1 \leq F_{f_1, f_2, 0,99}$ není rozdíl mezi rozptyly s_1^2 a s_2^2 významný.

Je-li $PG_1 > F_{f_1, f_2, 0,99}$ je rozdíl mezi rozptyly s_1^2 a s_2^2 významný.

8.5 Test linearity [120]

Linearita kalibrační závislosti byla testována porovnáním reziduálních směrodatných odchylek lineární i nelineární kalibrační funkce ČSN ISO 8466-2 [120] pomocí rozdílu hodnot rozptylů DS^2 .

$$DS^2 = (N - 2) \cdot s_{y1}^2 - (N - 3) \cdot s_{y2}^2 \quad (7)$$

Kde, N je počet bodů kalibrace.

Reziduální směrodatná odchylka lineární kalibrační funkce:

$$s_{y1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i)]^2}{N - 2}} \quad (8)$$

Reziduální směrodatná odchylka nelineární kalibrační funkce:

$$s_{y2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i + cx_i^2)]^2}{N - 3}} \quad (9)$$

Testovaná hodnota PG_2 , která byla opět porovnána s tabelovanými hodnotami F-testu se vypočte:

$$PG_2 = \frac{DS^2}{s_{y2}^2} \quad (10)$$

Je-li $PG_2 \leq F_2$, nevede nelineární kalibrační funkce k významně lepší těsnosti, kalibrační funkce tedy lze považovat za lineární.

Je-li $PG_2 > F_2$, vede nelineární kalibrační funkce k významně lepší těsnosti a je třeba zúžit pracovní rozsah nebo naměřené hodnoty hodnotit právě nelineární kalibrační funkcí.

8.6 Posouzení kalibrace [120]

Ze zákona o rozdělení chyb vyplývá, že pro každou hodnotu x existuje konfidenční interval (interval spolehlivosti) pokrývající skutečnou hodnotu y . Krajní body tohoto intervalu leží na dvou hyperbolických obloucích (meze intervalu spolehlivosti) mezi nimiž lze očekávat skutečnou kalibrační funkci pro úroveň významnosti α , která se určí pomocí kvantilu t -rozdělení podle Studenta (t).

Horní mez intervalu spolehlivosti:

$$UCL = \frac{y - a}{b} + \left(\frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})^2}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right) \quad (11)$$

Dolní mez intervalu spolehlivosti:

$$LCL = \frac{y - a}{b} - \left(\frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})^2}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right) \quad (12)$$

8.7 Výpočet mezí detekce z kalibrační křivky [119]

Hodnocení analytických metod podle ČSN 8466 [50] bylo rozšířeno o výpočet detekčního limitu, ke kterému byly využity informace získané při kalibraci.

Při běžně používaných způsobech určení detekčního limitu metody většinou ignorují závislost odezvy měřicího přístroje na koncentraci analytu ve vzorku. Základním předpokladem popisované metody je lineární odezva měřicího přístroje až k „nulové“

koncentraci analytu v měřeném vzorku. Vzhledem k tomu, že tento předpoklad nemusí být vždy předem zcela splněn, je třeba (pro zajištění dostatečné věrohodnosti výsledků) změřit odezvu ve vzorcích s tak nízkou koncentrací, jak je to jen možné.

Detekční limit metody X_D představuje koncentraci analytu, jež nemůže být statisticky rozlišena od koncentrace nulové. S využitím výše uvedených statistických výpočtů lze X_D nalézt jako koncentraci, jejíž dolní mez intervalu spolehlivosti na dané hladině statistické významnosti je právě rovna nule. Takto nalezený detekční limit (včetně příslušných mezí intervalu spolehlivosti) chrání před chybou prvního druhu (přijetí hypotézy, že analyt je přítomen, když ve skutečnosti přítomen není) a bývá označován jako X_D^α .

$$LLCI(X_D^\alpha) = 0 = X_D^\alpha - \left(\frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})^2}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right) \quad (13)$$

Ochranu před chybou druhého druhu (přijetí hypotézy, že analyt je nepřítomen, když ve skutečnosti přítomen je) poskytuje detekční limit metody označovaný jako X_D^β , pro nějž platí, že jeho dolní mez intervalu spolehlivosti je totožná s horní mezí intervalu spolehlivosti X_D^α a jeho výpočet také nečiní žádných potíží.

$$DMIS(X_D^\beta) = ULCI(X_D^\alpha) = X_D^\alpha + \left(\frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})^2}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right) \quad (14)$$

Hodnoty detekčních limitů X_D^α a X_D^β byly nalezeny z těchto rovnic pomocí funkce Řešitel programu Microsoft Excel®.

8.8 Výpočet meze detekce podle Millera [121]

Tento způsob je elegantní využití informací získaných při kalibraci pro vyčíslení detekčního limitu testované metody bez dalších doplňujících měření. De facto se jedná o metodu tří sigma (IUPAC), která ovšem využívá informací získaných z kalibrační křivky, tzn., že se nemusí desetkrát proměřovat blank (systém, který neobsahuje analyt). Nejdříve se musí vypočítat regresní rovnice kalibrační křivky. Ze které se odečte úsek (y_B), který kalibrační křivka vytíná na ose y, k tomuto úseku se poté přičte trojnásobek směrodatné odchylky rozptylu bodů kolem kalibrační křivky, kterou můžeme vypočítat za použití funkce STEYX, v programu Microsoft Excel® nebo ze vzorce:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - y'_i)^2}{n - 2}} \quad (15)$$

Celkový vzorec pro výpočet úseku na ose y je

$$y = y_B + 3 \cdot s_{y/x} \quad (16)$$

tento úsek posléze dosadíme zpět do regresní rovnice a po vyjádření x vypočteme detekční limit.

VÝSLEDKY A DISKUZE

9 Využití ICP-OES při analýze roztoků obsahujících uran

9.1 Optimalizace metody pro stanovení uranu pomocí ICP-OES

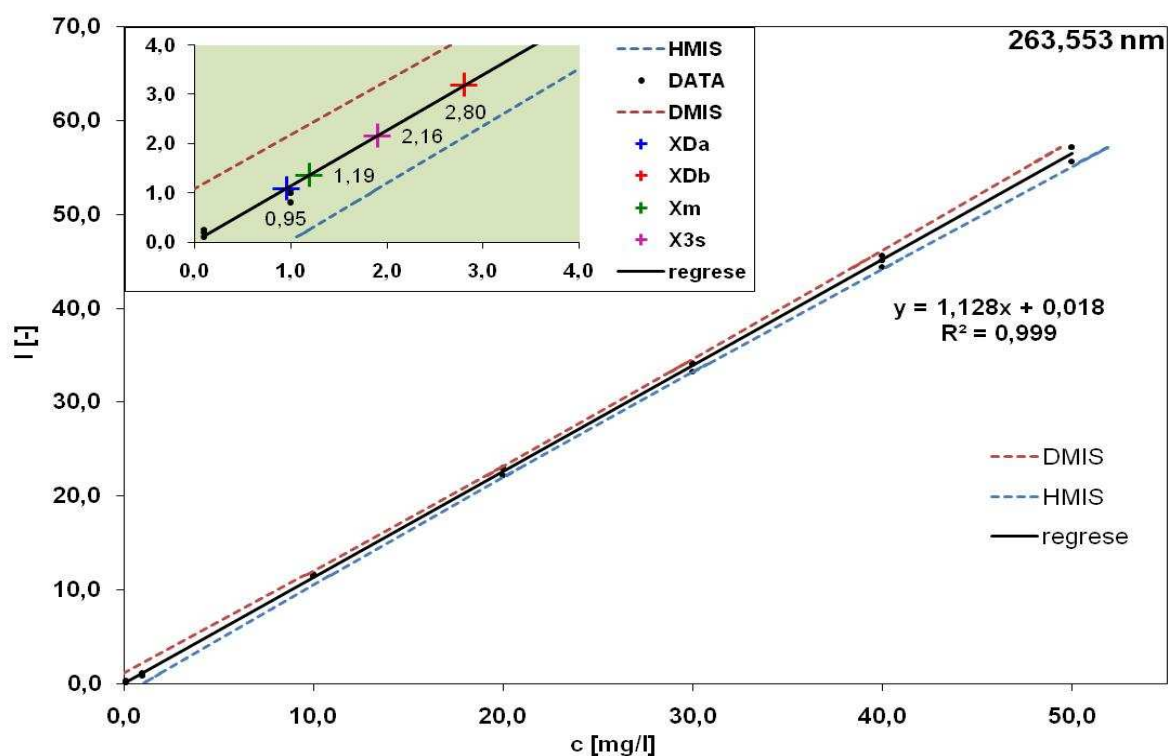
9.1.1 Výběr vhodné spektrální čáry pro měření

Kriteriem pro výběr optimální spektrální čáry byla mez detekce, citlivost čar a spektrální interference. Pro jednotlivé spektrální čáry byly sestrojeny kalibrační křivky, pro sedm koncentračních hladin 0,1; 1; 10; 20; 30; 40 a 50 mg·l⁻¹ uranu (VI). Každá koncentrační hladina byla připravena a měřena třikrát, naměřená data byla podrobena testu linearit dle ČSN 8466-1. Výše zmíněná norma neobsahuje metodiku pro výpočet detekčního limitu, proto byly zvoleny tři náhradní metody tohoto výpočtu, a to metodika IUPAC ($X_{3\sigma}$), výpočet dle Grahama (X_D^α , X_D^β) a dle Millera (X_m).

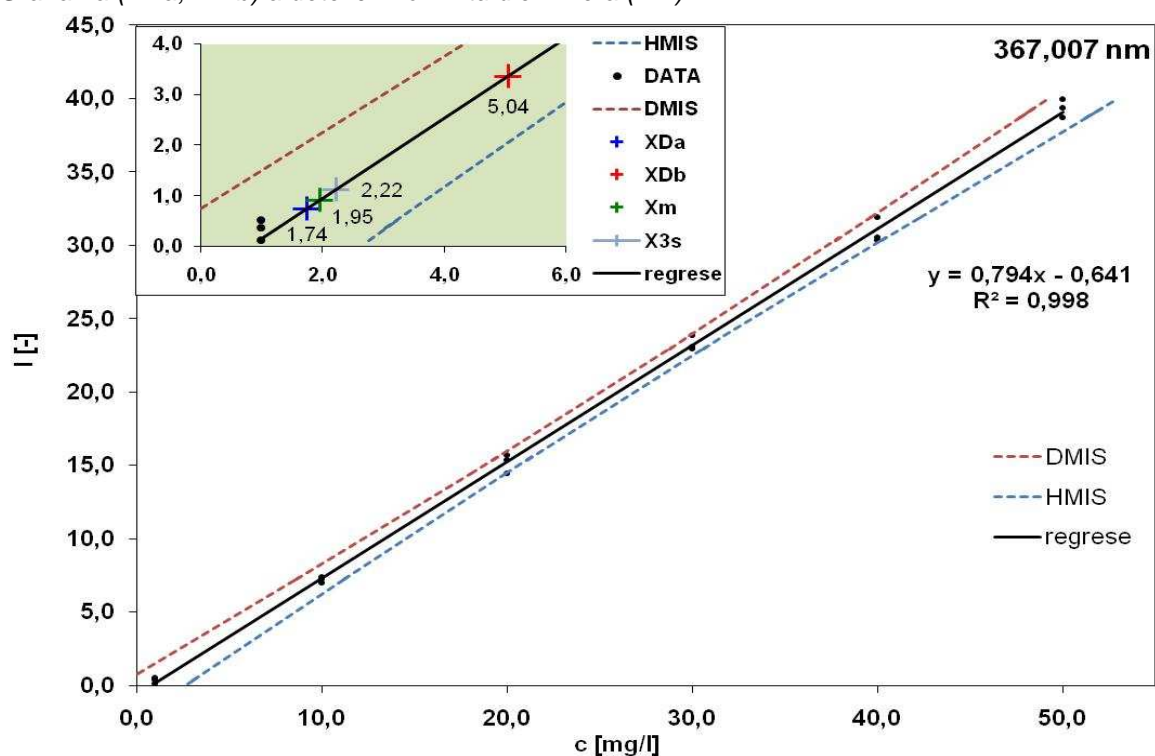
Při porovnání jednotlivých regresních křivek a detekčních limitů viz tabulka č. 3 a obr. č. 11 až 14, s přihlédnutím na relativní intenzitu a možné spektrální interference se jeví spektrální čára při 385,958 nm jako optimální pro analýzu uranu pomocí ICP-OES. Neníli uvedeno jinak, veškerá naměřená data byla registrována s použitím této spektrální čáry, roztoky v kapitole „Optimalizace metody pro stanovení uranu pomocí ICP-OES“ byly vždy okyseleny HNO₃ s výslednou koncentrací 0,5 %.

Tabulka 2. Srovnávací tabulka vlastností spektrálních čar uranu

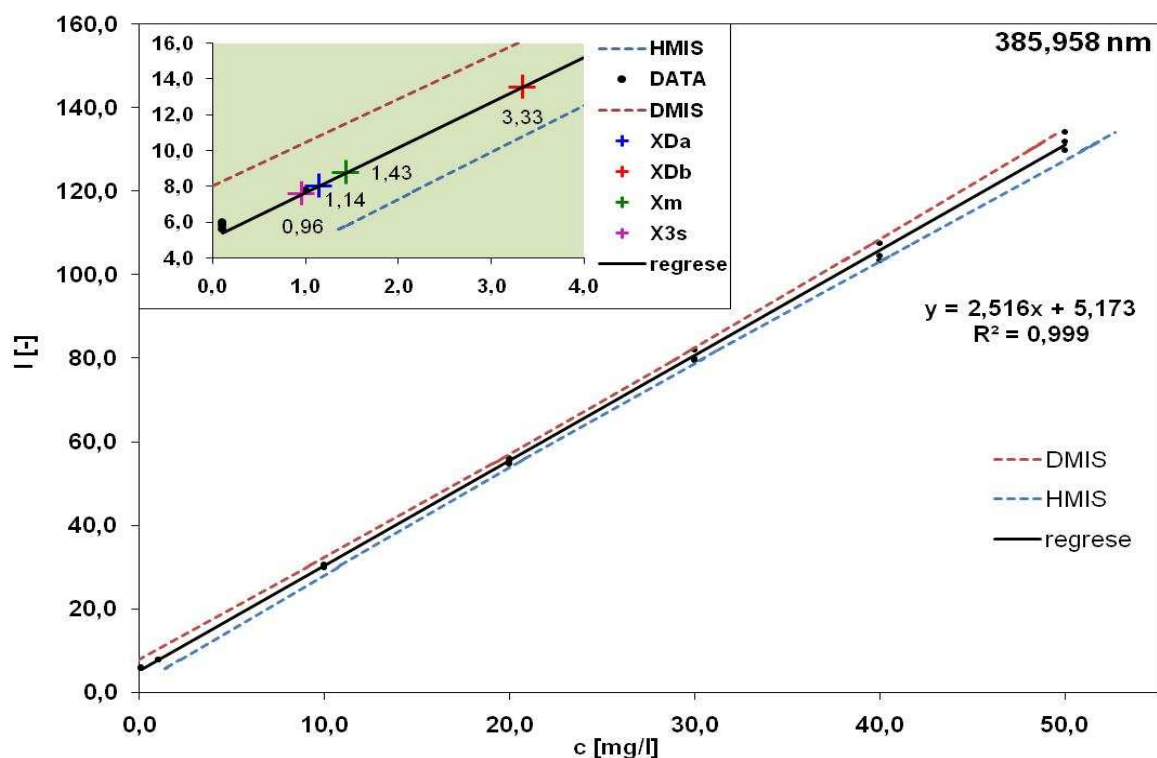
Emisní čára [nm]	Řád spektra	Relativní intenzita	Vybrané spektrální interference
263,553 (II)	127	25 000	Zr, V, Ti, Eu, U , Mo, Ta, Mn, V
367,007 (II)	91	50 000	Th, Fe, Nb, Th, U , Fe, Ni, Mn, Re
385,958 (II)	87	30 000	W, Al, V, Sc, U , Sc, Th, Sc, Fe
409,014 (II)	82	25 000	La, Yb, Mn, Fe, U , Gd, Zr, V, Mn



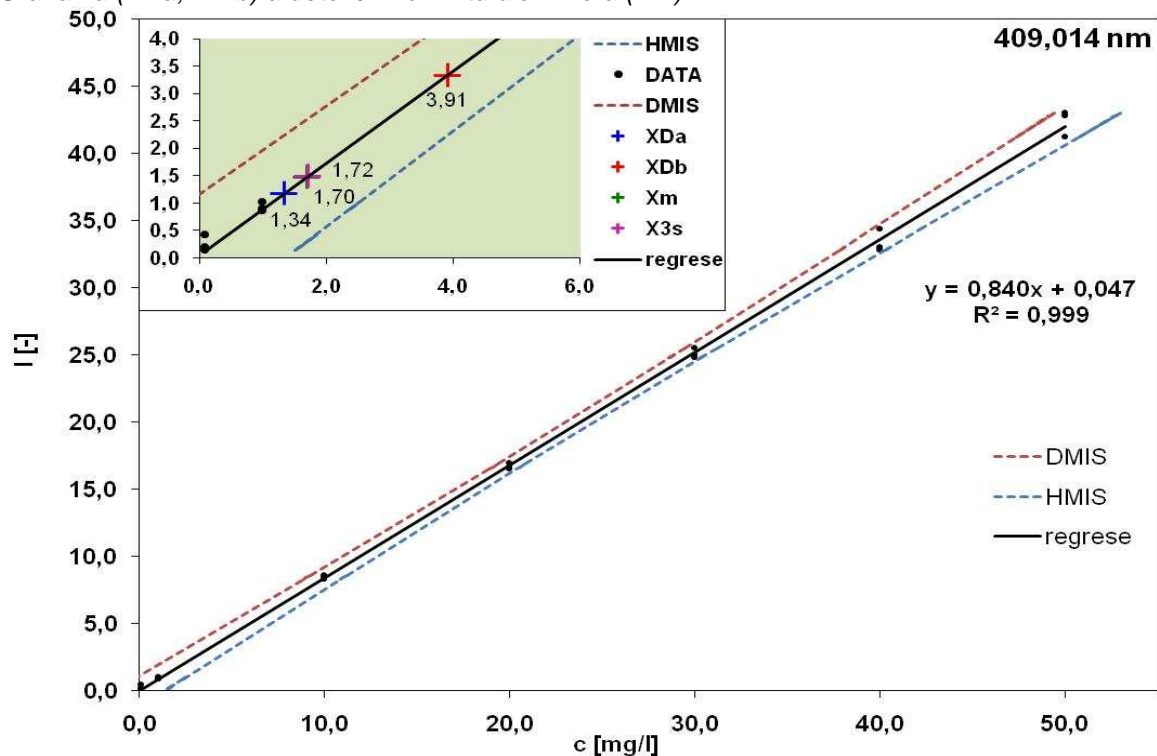
Obr. č. 11. Kalibrační závislost pro sedm koncentračních hladin uranu (VI) s použitím spektrální čáry 263,553 nm s vyznačenou horní (HMIS) a dolní (DMIS) mezí intervalu spolehlivosti. Doplněn o experimentální data včetně detekčních limitů vypočtených metodikou IUPAC ($X_{3\sigma}$), dále dle Grahama (X_{Da} ; X_{Db}) a detekčního limitu dle Millera (X_m).



Obr. č. 12. Kalibrační závislost pro sedm koncentračních hladin uranu (VI) s použitím spektrální čáry 367,007 nm s vyznačenou horní (HMIS) a dolní (DMIS) mezí intervalu spolehlivosti. Doplněn o experimentální data včetně detekčních limitů vypočtených metodikou IUPAC ($X_{3\sigma}$), dále dle Grahama (X_{Da} ; X_{Db}) a detekčního limitu dle Millera (X_m).



Obr. č. 13. Kalibrační závislost pro sedm koncentračních hladin uranu (VI) s použitím spektrální čáry 385,958 nm s vyznačenou horní (HMIS) a dolní (DMIS) mezí intervalu spolehlivosti. Doplněn o experimentální data včetně detekčních limitů vypočtených metodikou IUPAC ($X_{3\sigma}$), dále dle Grahama (X_{Da} ; X_{Db}) a detekčního limitu dle Millera (X_m).



Obr. č. 14. Kalibrační závislost pro sedm koncentračních hladin uranu (VI) s použitím spektrální čáry 409,014 nm s vyznačenou horní (HMIS) a dolní (DMIS) mezí intervalu spolehlivosti. Doplněn o experimentální data včetně detekčních limitů vypočtených metodikou IUPAC ($X_{3\sigma}$), dále dle Grahama (X_{Da} ; X_{Db}) a detekčního limitu dle Millera (X_m).

Tabulka 3. Srovnávací tabulka regresních rovnic a detekčních limitů pro různé spektrální čary uranu. X_D^α , X_D^β - detekční limit dle Grahama; X_m - detekční limit dle Millera; $X_{3\sigma}$ – detekčních limit vypočtený metodikou IUPAC

Emisní čára [nm]	Regresní rovnice	X_D^α [mg·l ⁻¹]	X_D^β [mg·l ⁻¹]	X_m [mg·l ⁻¹]	$X_{3\sigma}$ [mg·l ⁻¹]
263,553	$y = 1,128x + 0,018$	0,95	2,80	1,19	2,16
367,007	$y = 0,794x - 0,641$	1,74	5,04	1,95	2,22
385,958	$y = 2,516x + 5,173$	1,14	3,33	1,43	0,96
409,014	$y = 0,840x + 0,047$	1,34	3,91	1,70	1,72

9.1.2 Vyhodnocení kalibrační křivky pro uran

Po výběru optimální spektrální čary (385,958 nm) byla provedena celková analýza kalibrační křivky registrované pro tuto spektrální čaru viz obr. č. 13, dle normy ČSN 8466-1. Tento druh zpracování předpokládá, že naměřená data byla podrobena testu homogenity rozptylu a testu linearit s vyznačením pásů spolehlivosti. Protože výše zmíněná norma neobsahuje metodiku pro výpočet detekčního limitu, byly zvoleny tři náhradní metody výpočtu, a to metodika IUPAC ($X_{3\sigma}$), výpočet dle Grahama (X_D^β) a dle Millera (X_m).

Jak je patrné z tabulky č. 4 testovaná hodnota PG_1 je menší než tabelovaná hodnota $F_{f1;f2;0,99}$, což ukazuje, že rozdíl mezi testovanými rozptyly není významný, lze tedy v tomto případě aplikovat jednoduchou regresní analýzu. Požadovaná testovaná hodnota pro test linearit PG_2 , která zahrnuje porovnání hodnot směrodatných odchylek pro lineární a nelineární kalibrační funkci, byla porovnána s tabelovanou hodnotou F_2 . Také zde byla získána hodnota nižší, než je hodnota tabelovaná a lze tedy říci, že nelineární kalibrační funkce nevede k významně lepší těsnosti. Kalibrační funkce je tedy lineární.

Tabulka 4. Sumář hodnot vypočtených z kalibrační křivky obr. č. 13

X_D^α	1,14 mg·l ⁻¹
X_D^β	3,33 mg·l ⁻¹
$X_{3\sigma}$	0,96 mg·l ⁻¹
X_m	1,43 mg·l ⁻¹
$y = 2,52x + 5,17$	
PG_1	0,01
$F_{f1;f2;0,99}$	6,54
PG_2	1,65
F_2	2,15

9.1.3 Optimalizace parametrů ICP

Byly optimalizovány: příkon do plazmatu, průtok nosného plynu a rychlost čerpání roztoku do zamlžovače. Optimalizace byla provedena se základními roztoky uranu s cílem dosáhnout maximálního poměru signál/pozadí a minimálního poměru signál/šum. Za základní roztok uranu byl považován roztok obsahující uranil nitrát v přítomnosti 0,5% HNO_3 a odpovídající slepý vzorek. Byly určeny tyto parametry: výkon generátoru s frekvencí 27,12 MHz byl nastaven na 1350 W. Tlak argonu ve zmlžovači 32 psi a vzorek byl peristaltickou pumpou vháněn do zařízení rychlostí 1,85 ml·min⁻¹.

9.1.4 Vliv vnitřního standardu [122]

Od vnitřního standardu se v roztokové analýze očekává: a) zlepšení přesnosti měření (kompenzace šumu vyšších frekvencí); b) zlepšení správnosti měření kompenzací driftu (nízkofrekvenčního šumu); c) zlepšení správnosti měření kompenzací matričních vlivů.

Optimální vnitřní standard musí splňovat následující podmínky: a) přirozený obsah porovnávacího prvku ve vzorcích musí být nižší než jeho mez detekce metody ICP-OES; b) preparát interního standardu musí být dostatečně čistý, aby jeho přídavek nezvyšoval slepý pokus pro analyt; c) spektrum interního standardu nesmí obsahovat velké množství spektrálních čar, aby nedocházelo ke spektrálnímu rušení čar analytu; d) porovnávací čára prvku musí být přiměřeně citlivá, aby koncentrace vnitřního standardu mohla být co nejnižší; e) porovnávací prvek musí být v roztoku stálý, tj. nesmí tékat, tvořit nerozpustné hydrolytické produkty nebo tvořit sraženiny s ionty analytů či se složkami matrice vzorku.

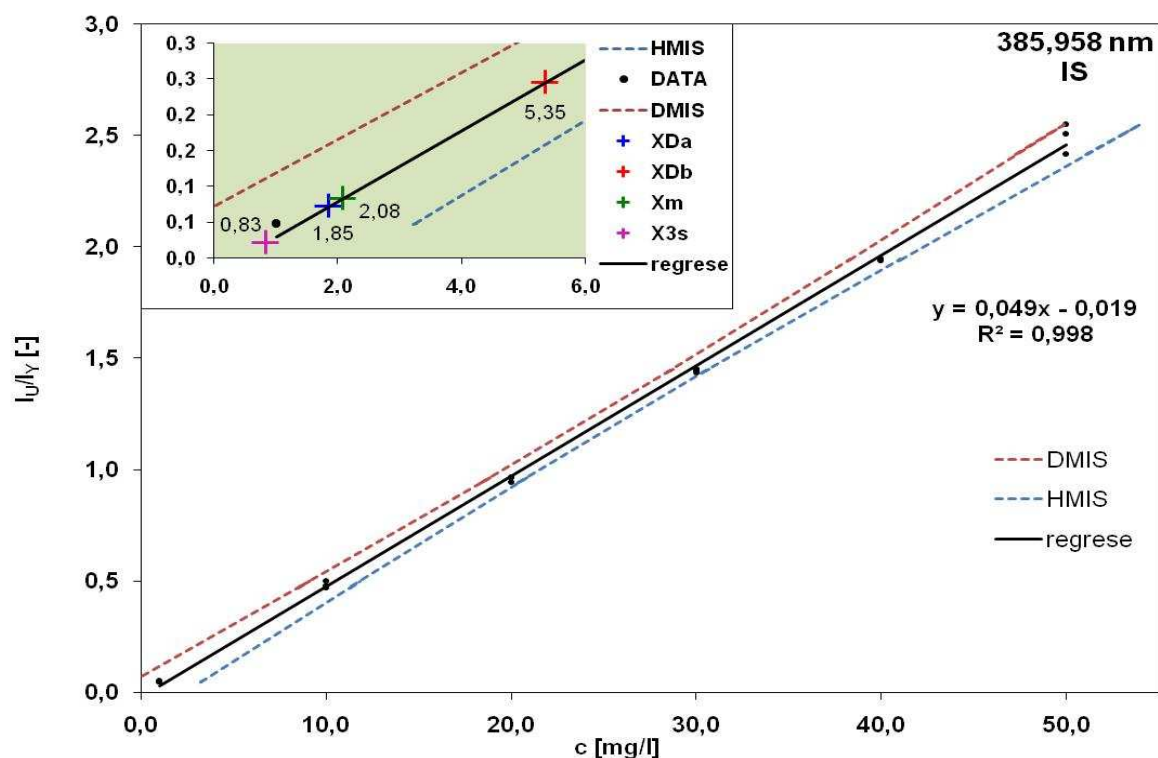
Pro dávkování roztoku interního standardu o koncentraci $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ byl použit druhý kanál peristaltické pumpy, ke smíšení s roztokem vzorku docházelo pomocí T-kusu, dále následovala „rekční kolona“ díky níž došlo k dokonalému promíchání. Po výstupu z reakční kolony vstupoval vzorek do zmlžovače.

9.1.5 Vyhodnocení kalibrační křivky pro uran s využitím vnitřního standardu

Pro otestování metody vnitřního standardu byla naměřena obdobná kalibrační funkce jako v předešlém případě, a to pro sedm koncentračních hladin 0,1; 1; 10; 20; 30; 40; 50 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, přičemž každá koncentrační hladina byla připravena a analyzována třikrát. Naměřená data byla podrobena testu linearitu, dle ČSN 8466-1. U takto sestavené kalibrační křivky, ovšem vede nelineární kalibrační funkce k významně lepší přesnosti. Z tohoto důvodu a nutnosti porovnání kalibrační křivky s obdobnou, pouze bez použití interního standardu, muselo dojít k zachování linearitu kalibrační funkce, proto byla ze souboru dat odstraněna první koncentrační hladina ($0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$). Po této úpravě již lineární kalibrační funkce vedla k významně lepší přesnosti. V dalším kroku došlo k vyznačení pásů spolehlivosti a detekční limity metody, pro jejichž metodiku výpočtu byly zvoleny tři různé postupy, podle Grahama, Millera a IUPAC.

Tabulka 5. Sumář hodnot vypočtených z kalibrační křivky obr. č. 15

X_D^{α}	$1,85 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
X_D^{β}	$5,35 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
$X_{3\sigma}$	$0,83 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
X_m	$1,85 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
$y = 0,049x - 0,019$	
PG_2	0,21
F_2	2,15



Obr. č. 15. Kalibrační závislost pro šest koncentračních hladin uranu (VI) s použitím spektrální čáry 385,958 nm a s využitím vnitřního standardu Yttria s vyznačenou horní (HMIS) a dolní (DMIS) mezí intervalu spolehlivosti a experimentálními daty včetně detekčních limitů vypočtených metodikou IUPAC ($X_{3\sigma}$) dále dle Grahama (X_{Da} ; X_{Db}) a detekčního limitu vypočteného dle Millera (X_m).

9.1.5.1 Porovnání metody s použitím interního standardu (Y) a bez něj

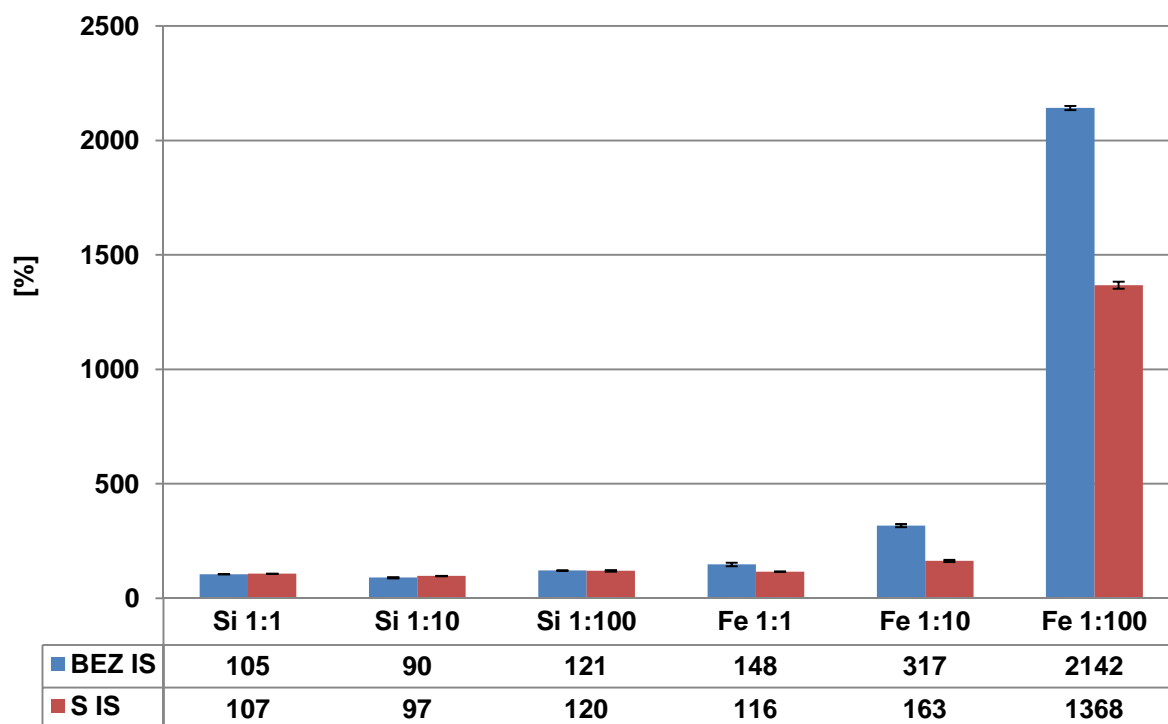
Použití vnitřního standardu (Y) nenapomohlo ke snížení detekčního limitu metody, spíše je zvyšovalo, a to pro detekční limity vypočtené podle Grahama (X_D^β , X_D^α) a Millera (X_m). Výjimkou byl detekční limit vypočtený metodikou IUPAC, u kterého došlo k mírnému snížení. Výsledky viz tabulka č. 6. Toto zvýšení detekčních limitů je nejspíše způsobeno nutností zkrácení koncentračního rozsahu kalibrační křivky z 0,1-50 mg·l⁻¹ na 1-50 mg·l⁻¹. Toto zkrácení muselo být provedeno z důvodu nelinearity kalibrační křivky s rozsahem 0,1-50 mg·l⁻¹.

Tabulka 6. Sumář hodnot vypočtených z kalibračních křivek obr. 13 a 15

	X_D^α [mg·l ⁻¹]	X_D^β [mg·l ⁻¹]	X_m [mg·l ⁻¹]	$X_{3\sigma}$ [mg·l ⁻¹]
BEZ IS	1,14	3,33	1,43	0,96
S IS	1,85	5,35	2,08	0,83

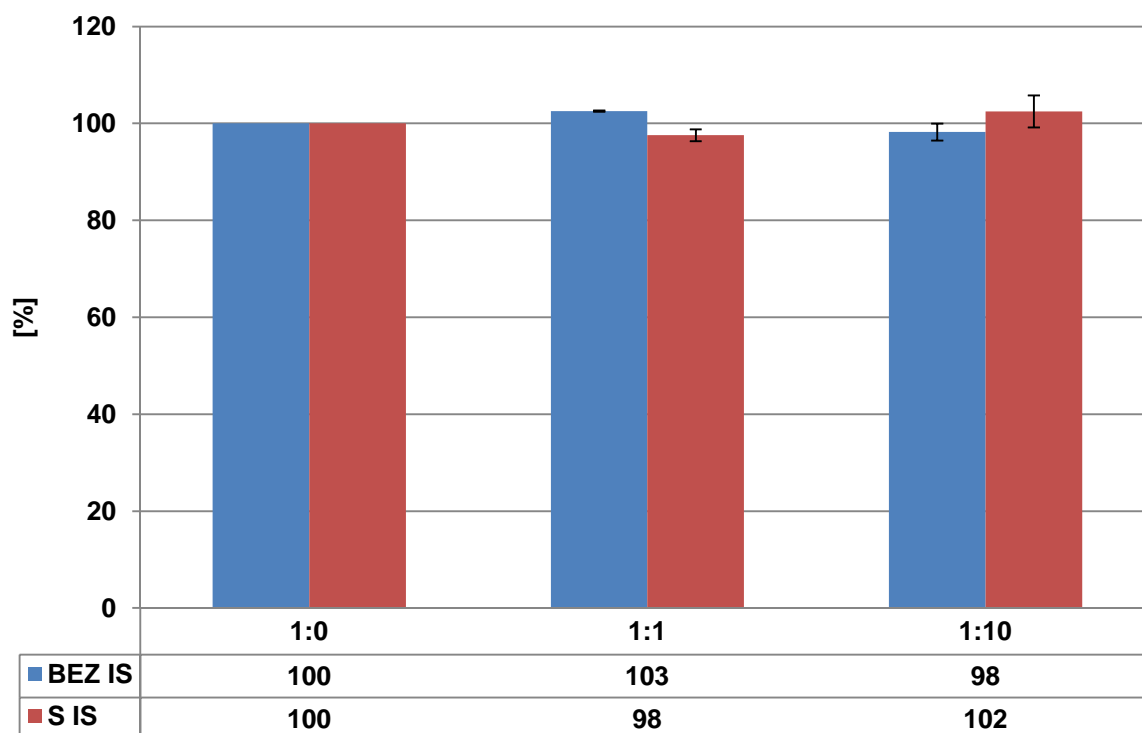
Snížení detekčních limitů bylo bráno pouze jako jeden s možných pozitivních důsledků použití vnitřního standardu, hlavním důvodem k jeho použití bylo potlačení interference matričních prvků. Metody s využitím interního standardu a bez něj, byly porovnány pomocí vlivu matričních prvků, které nejvíce ruší stanovení uranu na ICP-OES (Fe a Si), dále komplexní standard těžkých kovů a aniontů. Takto získané výsledky jsou patrné z obr. č. 16 až 18. Je zřejmé (viz obr. č. 16), že metoda vnitřního standardu nemá žádný vliv

na interferenci křemíku, naproti tomu u železa se projevil pokles asi o 50 %, avšak i po tomto snížení je interference Fe značná, a to hlavně od koncentrace 30 mg·l⁻¹.



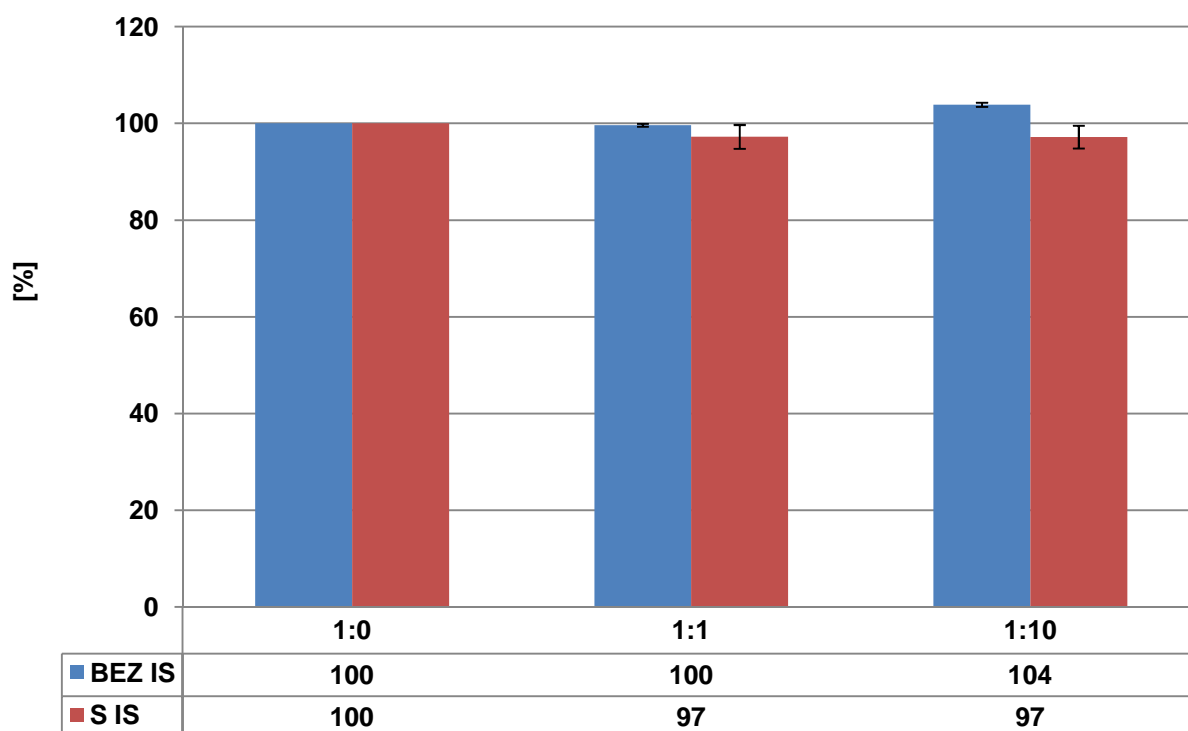
Obr. č. 16. Porovnání interferencí křemíku a železa v různých koncentracích pro metodu vnitřního standardu a bez použití vnitřního standardu. Jako vztažný roztok byl vzat roztok uranu (VI) o koncentraci 3 mg·l⁻¹. Si a Fe byly testovány ve třech koncentračních hladinách 3, 30 a 300 mg·l⁻¹.

Pro další porovnání metod byla změřena interference směsných standardů, pomocí nichž bylo zjištěno, zda stanovení uranu na ICP-OES je rušeno těžkými kovy (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn), případně některým aniontem (Br⁻, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻). Jak vyplývá z obr. č. 17 vybrané kovy v testovaných koncentracích (3 a 30 mg·l⁻¹) neovlivňují stanovení uranu, jak s použitím vnitřního standardu, tak i bez něj. Diference obou hodnot tj. s interním standardem i bez něj se neliší o více jak 5 % od skutečné hodnoty (jako 100 % byla vzata hodnota odezvy metody na roztok, který obsahoval pouze uran o koncentraci 3 mg·l⁻¹ v prostředí 0,5% HNO₃).



Obr. č. 17. Porovnání vlivu směsného standardu těžkých kovů, který obsahoval Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V a Zn pro metodu vnitřního standardu a bez použití vnitřního standardu. Jako vztažný roztok byl vzat roztok uranu (VI) o koncentraci $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Směsný standard byl testován ve dvou koncentračních hladinách, a to 3 a $30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ každého prvku.

Stejné podmínky pro vyhodnocení byly použity u testu komplexního standardu obsahujícího směs aniontů (viz obr. č. 18). U tohoto směsného standardu byly pozorovány obdobné výsledky a lze usuzovat, že anionty nemají žádný vliv na stanovení uranu pomocí ICP-OES, mírný pokles u metody s využitím IS (pokles o 3 %) je v rámci statistické chyby zanedbatelný. Jelikož metoda vnitřního standardu neprokázala dostatečnou schopnost k potlačení interferencí Si a Fe nebyla v dalším postupu využita.

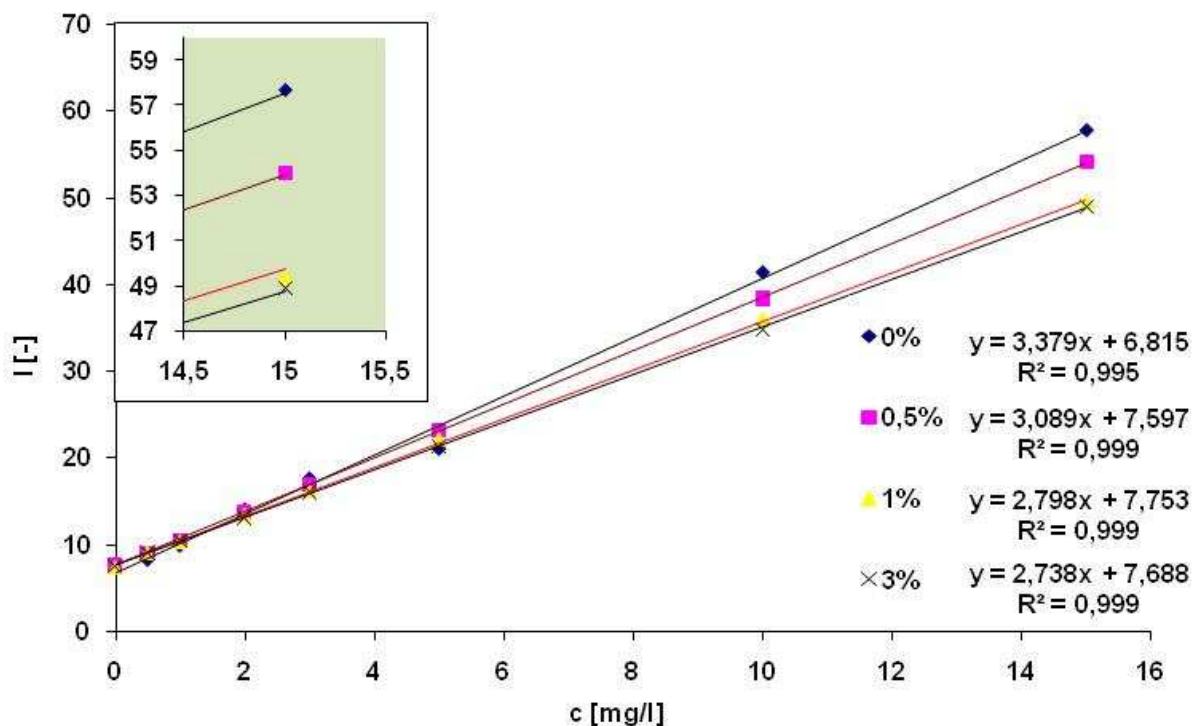


Obr. č. 18. Porovnání vlivu směsného standardu anionů, který obsahoval Br^- , Cl^- , F^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , pro metodu vnitřního standardu a bez vnitřního standardu. Jako vztahný roztok byl vzat roztok uranu (VI) o koncentraci $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Směsný standard byl testován ve dvou koncentračních hladinách 3 a $30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ každého aniontu.

9.1.6 Vliv kyselin na intenzitu signálu

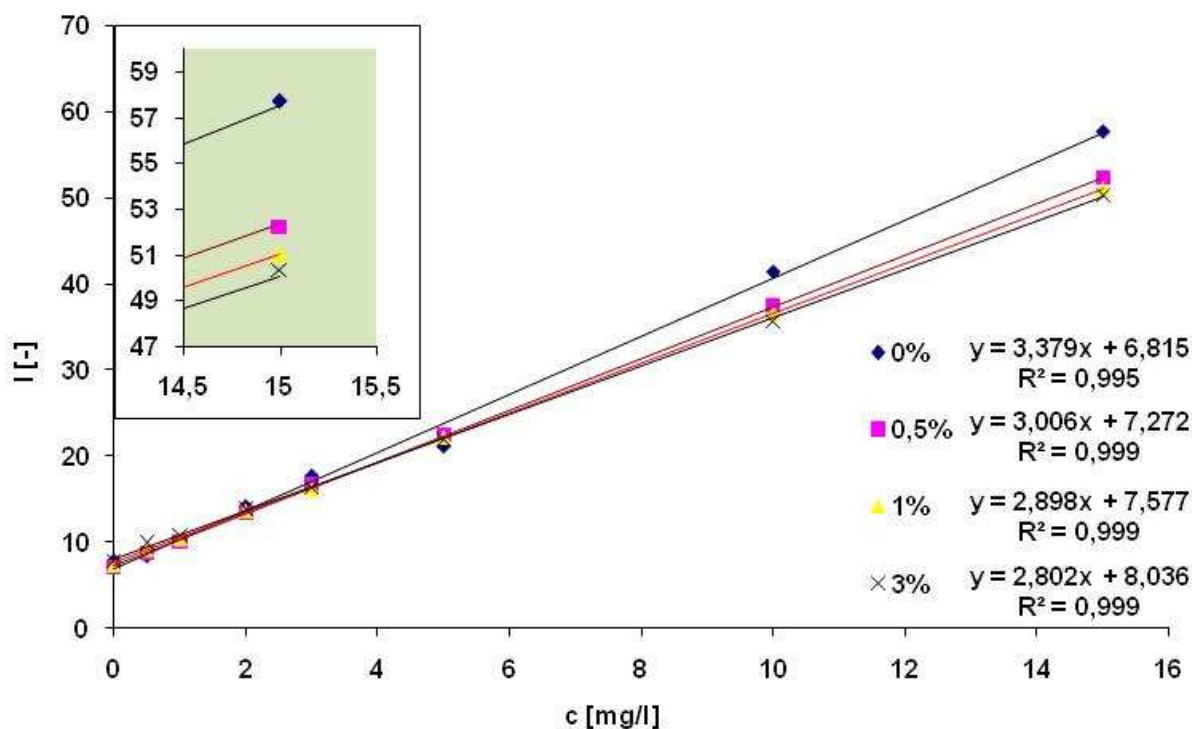
Z důvodů použití kyseliny dusičné při sorpci (součást eluční směsi pro rozložení přebytečného tenzidu a zabránění hydrolýzy) se vyšetřoval její vliv na samotné stanovení uranu pomocí ICP-OES. Jako optimální se jevílo porovnání směrnice kalibračních křivek bez přídavku a po přidání HNO_3 . Byly testovány tři koncentrační hladiny, 0,5%, 1% a 3% roztok HNO_3 . Pro každou koncentrační hladinu HNO_3 byla změřena sedmibodová kalibrační křivka 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; $15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ uranu, křivky byly vyhodnoceny a jejich směrnice porovnány se směrnici kalibrační křivky která neobsahovala HNO_3 .

Z výsledků (obr. č. 19) vyplývá, že ani jedna sledovaná koncentrace nemá na stanovení uranu podstatný vliv. Z výsledků vlivu zvyšující se koncentrace HNO_3 na stanovení je patrné, že dochází k mírnému snížení citlivosti metody, a to až do koncentrace kyseliny 1 %. Následné zvýšení koncentrace kyseliny již výrazně nesnižovalo citlivost metody, pokles citlivosti mezi 1% a 3% HNO_3 byl 2 %. Jelikož celkový pokles při použití 0,5% HNO_3 byl 8 %, byla tato koncentrace vybrána jako optimální a nebude-li uvedeno jinak, bude používána ve všech dalších měřeních.



Obr. č. 19. Vliv koncentrace HNO_3 na směrnici kalibrační křivky se zvětšenou částí konce kalibračních křivek a vyznačením regresních rovnic příslušných křivek.

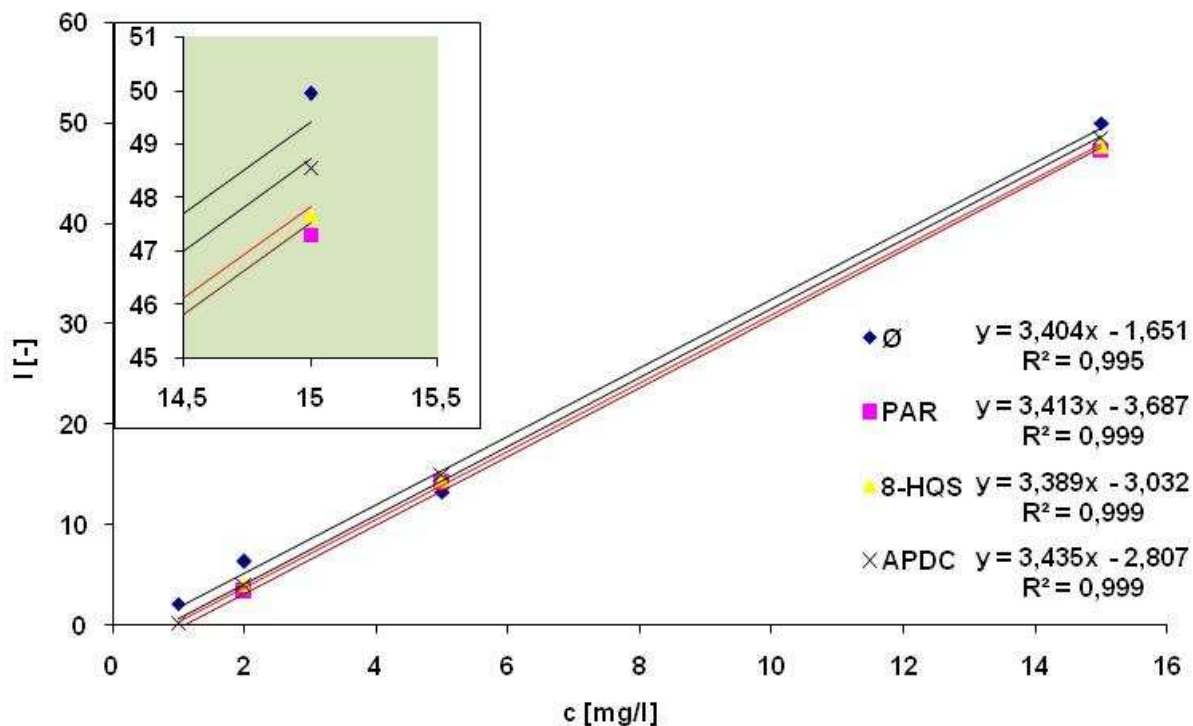
Ze stejných důvodů byl také vyšetřen vliv kyseliny chlorovodíkové, kterou lze využívat při sorpcích místo kyseliny dusičné. Pro testování byla zvolena naprosto totožná metoda. Jak je patrné z obr. č. 20 u kyseliny chlorovodíkové je situace velmi podobná jako u HNO_3 . Pokles mezi systémem bez kyseliny a systémem s nejnižší testovanou koncentrací kyseliny (0,5 %) byl 11 %, což je proti HNO_3 nárůst poklesu citlivosti o 3 %, u 1% HCl opět klesá citlivost, a to o 4 % proti roztokům s 0,5% HCl. Následné zvyšování koncentrace kyseliny na 3% HCl již nezpůsobovalo výraznou změnu citlivosti metody. Z těchto výsledků lze usuzovat na to, že HCl je méně vhodnou kyselinou pro stanovení uranu pomocí ICP-OES, ale v případě nutnosti se dá využít v koncentraci 0,5 %.



Obr. č. 20. Vliv koncentrace HCl na směrnici kalibrační křivky se zvětšenou částí konce kalibračních křivek a vyznačením regresních rovnic příslušných křivek.

9.1.7 Vliv organických činidel na intenzitu signálu

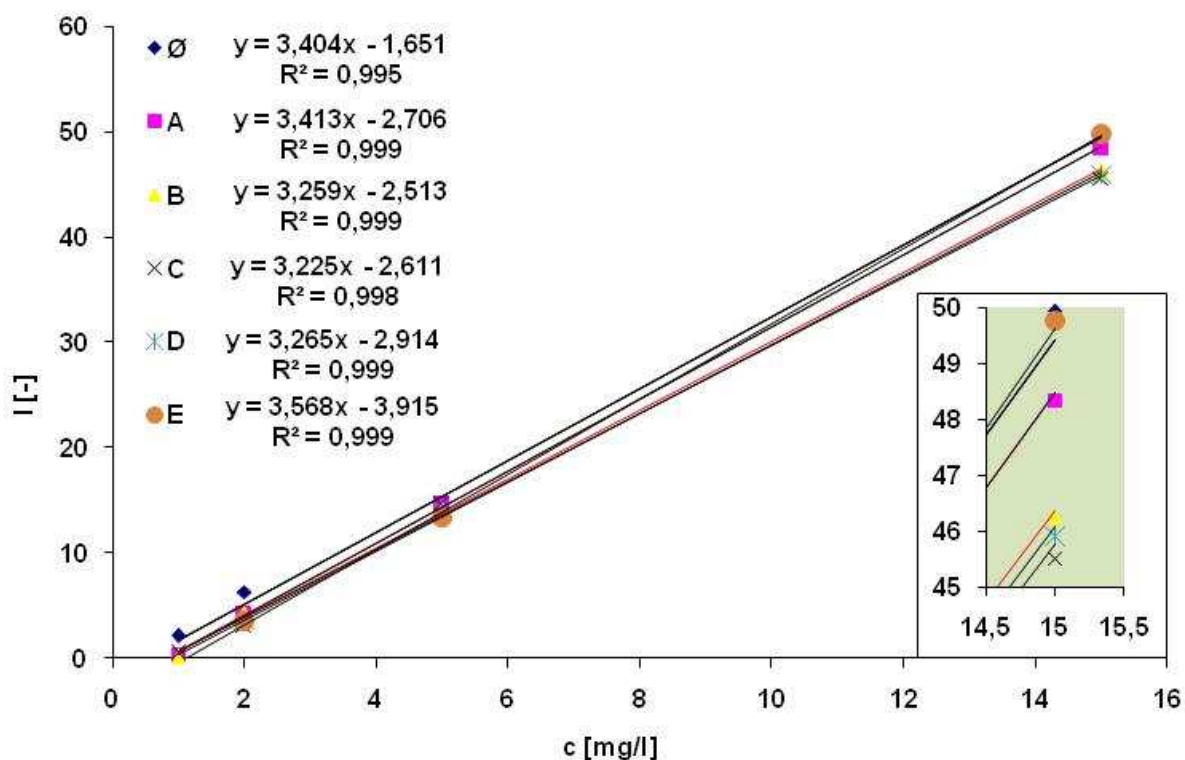
Při sorpci byla využita nejrozličnější organická činidla, která s uranem tvoří komplexy, popřípadě iontové asociáty. Byl studován vliv tří základních organických činidel, u kterých se předpokládá jejich použití, 4-(2-Pyridylazo)resorcinol (PAR), Ammonium pyrrolidindithiokarbamidát (APDC) a kyselina 8-Hydroxychinolin-5-sulfonová (8-HQS). V případě všech tří organických sloučenin bylo ke každému vzorku přidáno takové množství, aby celková koncentrace byla $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Jak je patrné z obr. č. 21 v přítomnosti APDC a PAR dochází k velmi mírnému růstu směrnice kalibrační křivky, kdežto v přítomnosti 8-HQS dochází k mírnému poklesu směrnice. Všechny testované látky neprojevují výrazný vliv na stanovení uranu pomocí ICP-OES a tudíž mohou být bez problémů použity při sorpcích.



Obr. č. 21. Vliv organických činidel na směrnici kalibrační křivky se zvětšenou částí konce kalibračních křivek a vyznačením regresních rovnic příslušných křivek. Ø znamená bez obsahu organického činidla (porovnávací kalibrační křivka).

9.1.8 Vliv tenzidů na intenzitu signálu

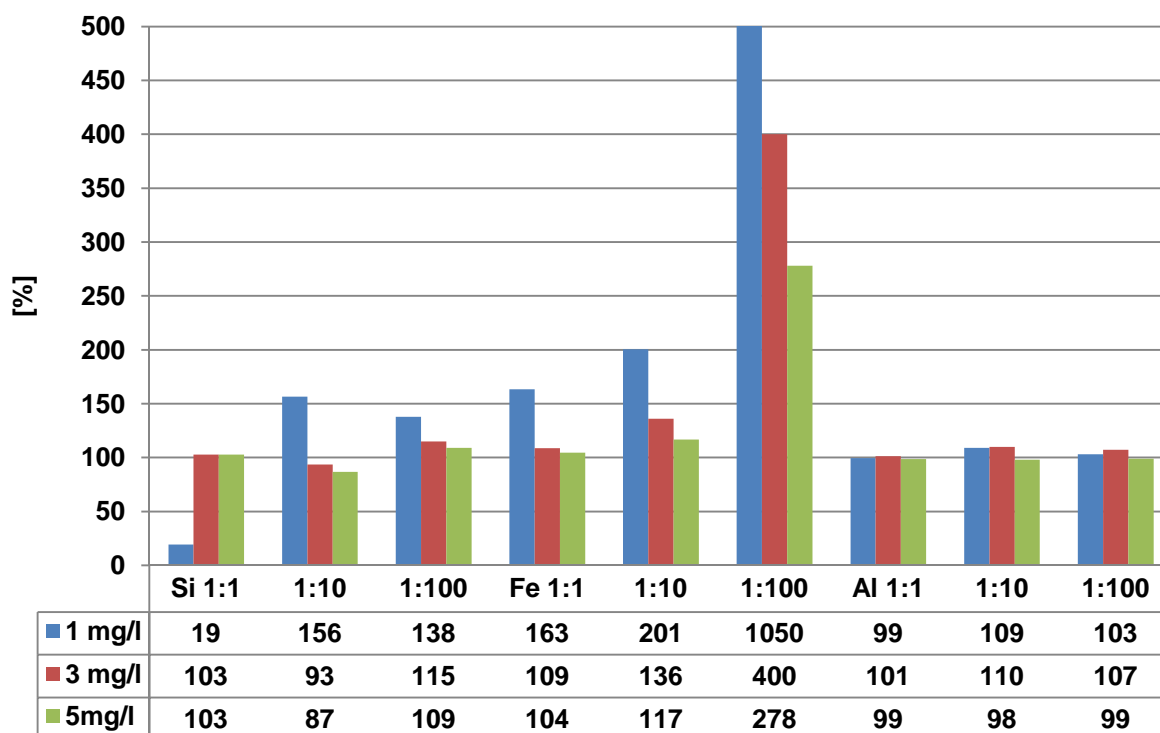
Při sorpci byly využity kationové tenzidy Septonex[®], Zephyramin nebo Ajatin. Pro úplnost byl vyšetřen i vliv anionového tenzidu dodecylsíranu sodného a neionogenního tenzidu Brij 35. Všechny tenzidy byly použity v koncentraci $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Kationové tenzidy způsobují pokles směrnice kalibrační křivky přibližně o 4-5 %, neionový tenzid BRIJ 35 nemá žádný vliv na citlivost metody a aniontový tenzid dodecylsírán sodný způsobuje zvýšení směrnice kalibrační křivky přibližně o 5 % (viz obr. č. 22). Na základě těchto dat se dá usuzovat, že použití tenzidů při sorpci bude mít malý nebo dokonce žádný vliv na následující analýzu uranu pomocí ICP-OES.



Obr. č. 22. Vliv organických činidel na směrnici kalibrační křivky se zvětšenou částí konce kalibračních křivek a vyznačením regresních rovnic příslušných křivek. Ø - bez obsahu organického činidla (porovnávací kalibrační křivka); A – Brij 35; B – Septoner®; C – Zephyramin; D – Ajatin; E – Dodecylsírán sodný.

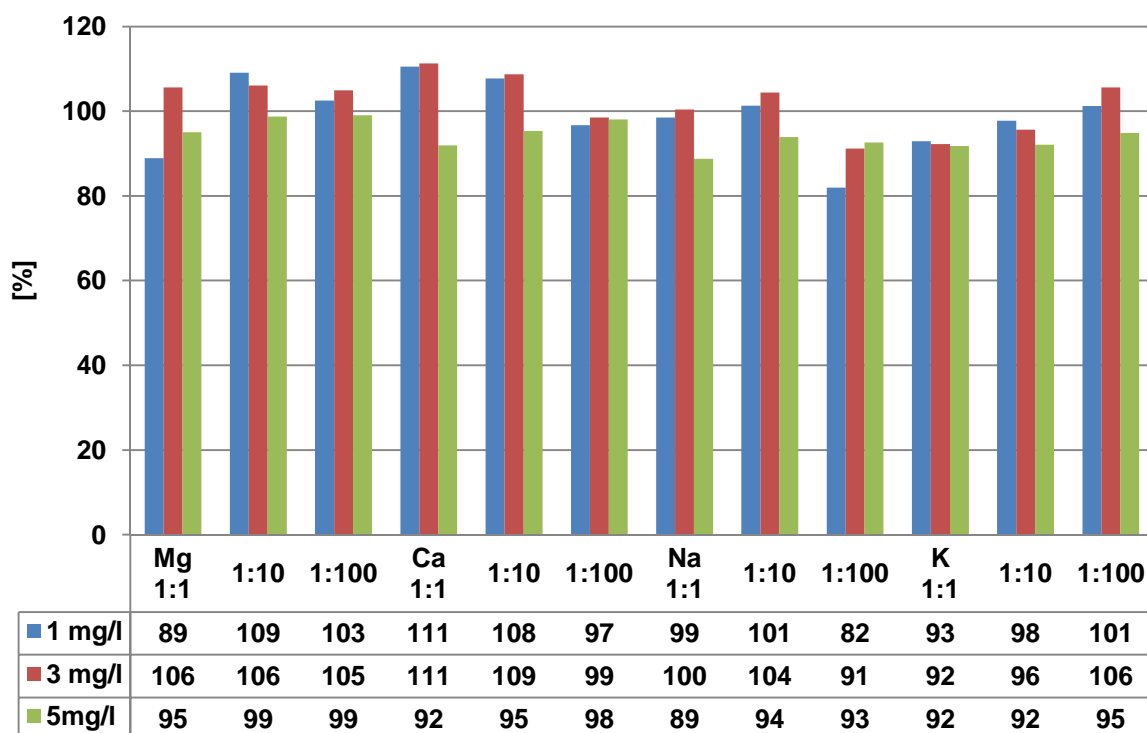
9.1.9 Vliv cizích iontů na intenzitu signálu

Nejsilnější rušivý efekt na stanovení měl Si, Fe a Al. Jak je patrné z obr. č. 23. Z výše sledovaných prvků ruší především železo (Fe^{3+}) a křemík (SiO_3^{2-}), Fe^{3+} již od koncentrace $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Rušení u Fe^{3+} je způsobeno spektrálními interferencemi tohoto prvku na zvolenou čáru 385,9. Vliv rušení klesá se vzrůstající koncentrací uranu, pro $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ uranu a stonásobný nadbytek Fe^{3+} je interference vyčíslena na 1050 %, a pro tentýž nadbytek Fe^{3+} pro $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ klesá na 278 %. U křemičitanů je situace obdobná, dochází k rušení převážně pro nízkou koncentraci uranu ($1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), což odpovídá poměru rušícího prvku k uranu 1:1. U vyšších koncentrací uranu (3 a $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) nastává výrazný vliv až od koncentrace $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ SiO_3^{2-} . Křemík se ve vodách vyskytuje v těchto koncentracích: pitná voda $3,4 - 7,7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, voda z povrchových zdrojů $6,5 - 8,7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, voda z podzemních zdrojů a Labská voda, v profilu Děčína, $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ [123], proto nebude jeho vliv na samotné stanovení uranu významný.



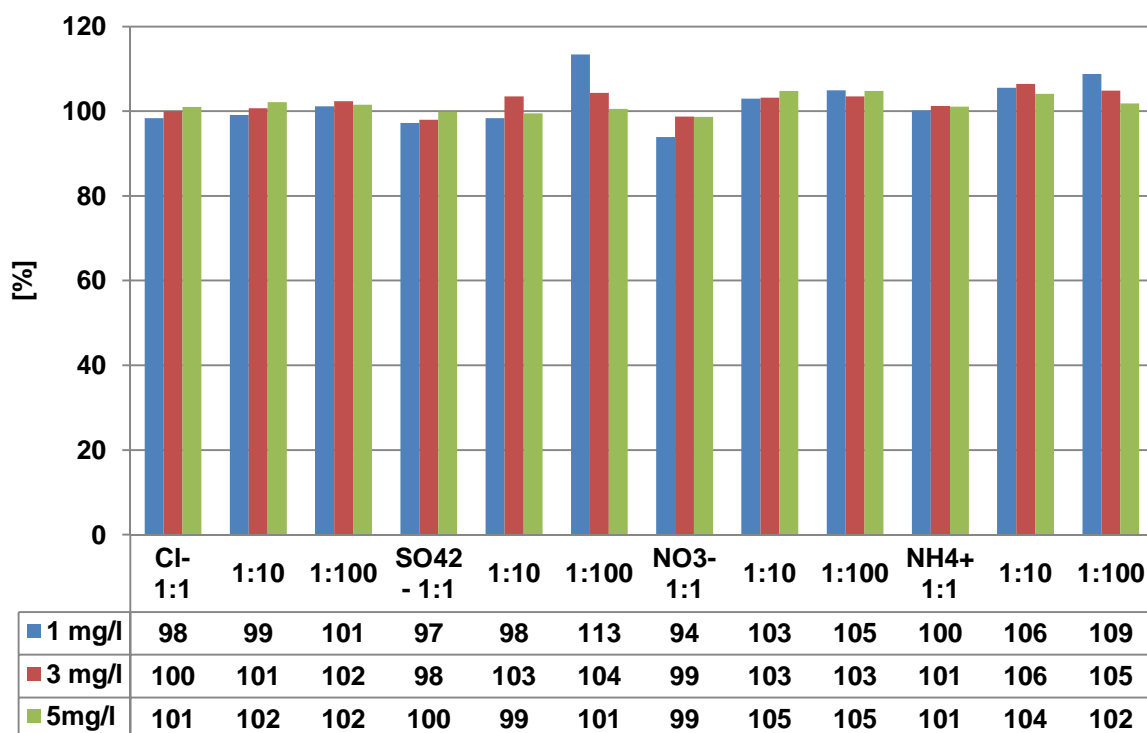
Obr. č. 23. Vliv koncentrace aniontů a kationtů na stanovení uranu pomocí ICP-OES, která byla pořízena při využití spektrální čáry uranu o vlnové délce 385,9 nm. Jako vztažný roztok (100 %) byl vzat čistý roztok uranu (VI) o koncentraci 1, 3 nebo 5 mg·l⁻¹ a vůči těmto hodnotám byly následně přepočteny koncentrace jednotlivých prvků na procenta. Hodnota pro 100 mg·l⁻¹ Fe (III) pro roztok uranu 1 mg·l⁻¹ není v obrázku znázorněna celá pro jeho celkovou přehlednost. Skutečná hodnota je uvedena v tabulce pod obrázkem.

Podrobně byl také sledován vliv prvků Mg, Ca, Na a K, protože se vyskytují jako základní prvky ve vodách. Tyto prvky se projevují jako rušící, ale až od jejich nejvyšší testované koncentrace 100 mg·l⁻¹. Nejvyšší rušení bylo pozorováno u nejnižší koncentrace uranu.



Obr. č. 24. Vliv koncentrace kationtů vyjádřený v procentech na stanovení uranu pomocí ICP-OES. Byla použita spektrální čára uranu o vlnové délce 385,9 nm. Jako vztažný roztok (100 %) byl vzat čistý roztok uranu (VI) o koncentraci 1, 3 nebo 5 mg·l⁻¹ a vůči těmto hodnotám byly následně přepočteny koncentrace jednotlivých prvků.

Z aniontů vyskytujících se ve vodách byly vybrány pouze Cl⁻, SO₄²⁻ a NO₃⁻, dále byl otestován vliv amonného iontu. Ostatní ionty byly testovány v rámci směsného standardu. Je patrné, že žádný z testovaných iontů nemá výrazný vliv na stanovení uranu, pouze stonásobný nadbytek SO₄²⁻ ruší stanovení 1 mg·l⁻¹ uranu, kde rušení dosahuje 113 %. Tento vliv zaniká při stanovení vyšších koncentrací uranu.



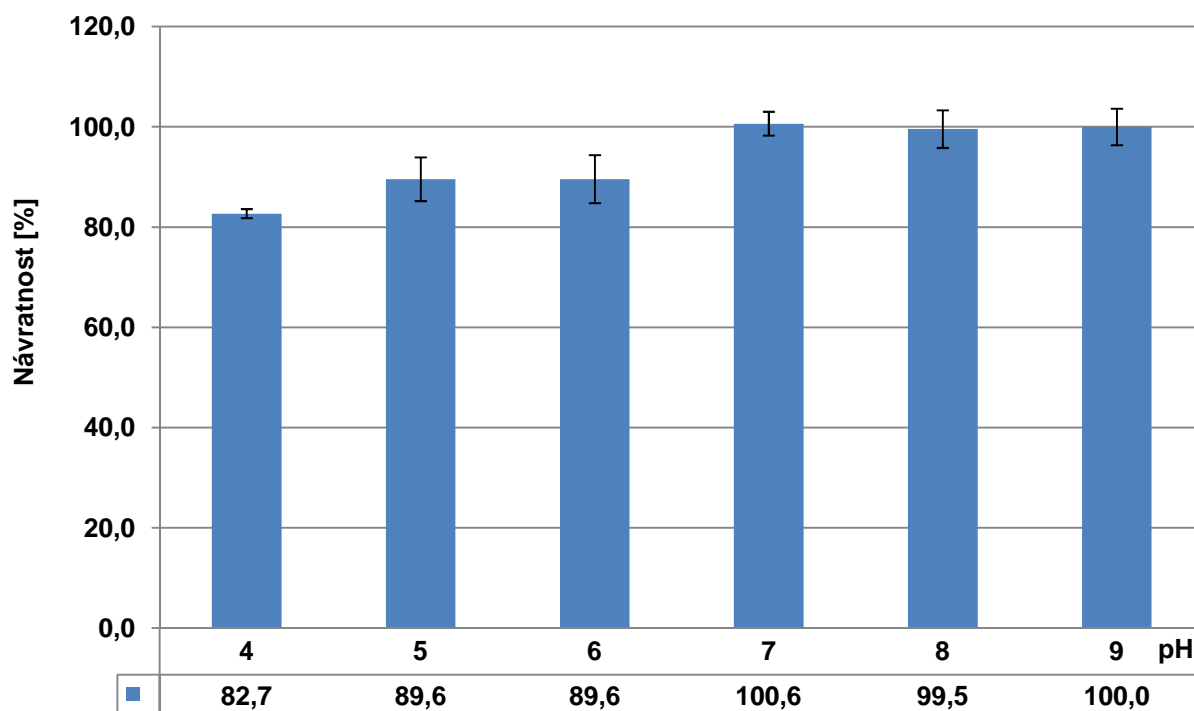
Obr. č. 25. Vliv koncentrace aniontů a kationtu na stanovení uranu pomocí ICP-OES. Byla použita spektrální čára uranu o vlnové délce 385,9 nm. Jako vztažný roztok (100 %) byl vzat čistý roztok uranu (VI) o koncentraci 1, 3 nebo 5 mg·l⁻¹ a vůči těmto hodnotám byly následně přepočteny koncentrace jednotlivých prvků na procenta.

9.2 Optimalizace sorpčního postupu na Amberlitu XAD 4

Amberlit XAD 4, je polymerní absorbent, dodávaný jako bílá nerozpustná pryskyřice. Je to neionogenní síťovaný polymer, který má svou sorpční schopnost díky své struktuře, která představuje kontinuální fázi a kontinuální póry s možností sorpce kdekoli na povrchu sorbentu, také díky velkému povrchu s aromatickou povahou. Tato struktura zajišťuje Amberlitu XAD 4 vynikající chemickou, fyzikální a termickou stabilitu. Velkou předností tohoto sorbentu je jeho jednoduchá regenerovatelnost, lze jej použít pro adsorpci hydrofobních molekul z polárních roztoků nebo těkavých organických sloučenin při headspace technice.

9.2.1 Vliv pH na účinnost sorpce

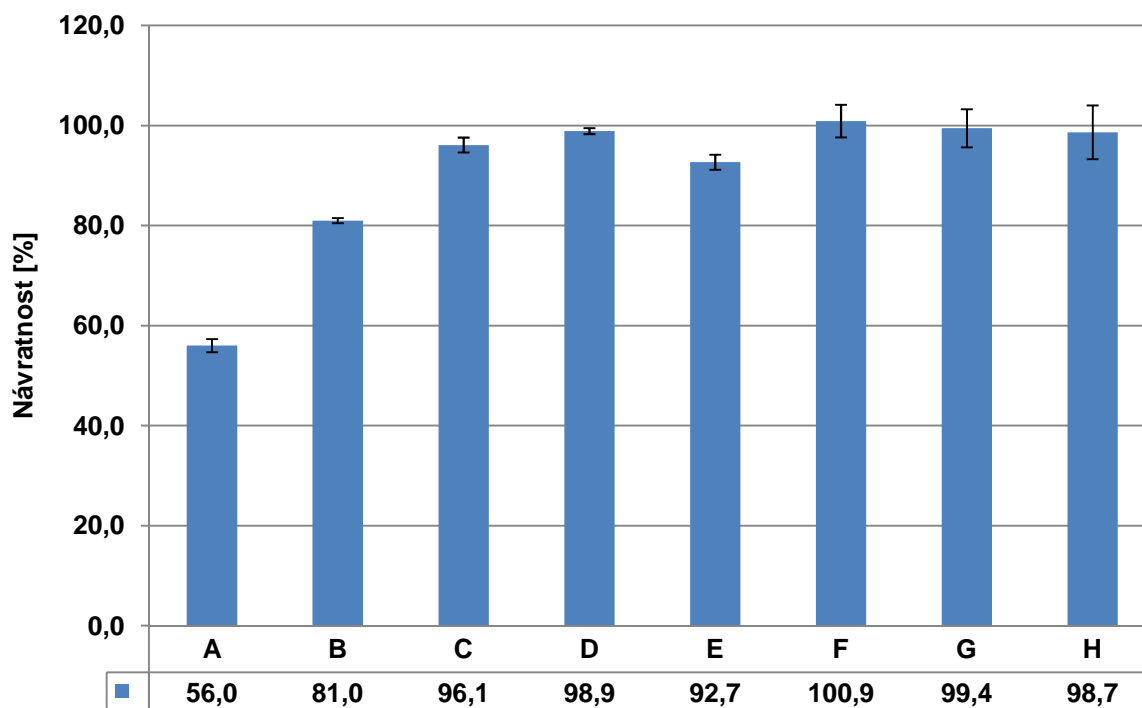
pH je jedním z nejdůležitějších parametrů sorpce uranu (VI) (viz obr. č. 26). Pro nižší hodnoty pH sorpce probíhá, ale nikoliv kvantitativně, ke kvantitativní sorpci dochází až od pH 8 a 9. Pro podrobné sledování vlivu pH na sorpci byl použit systém obsahující kationtový tenzid Septonex[®] 5·10⁻³ mol·l⁻¹ a 4-(2-pyridylazo)resorcinol v pětinasobném hmotnostním nadbytku vzhledem ke koncentraci uranu (VI) (6·10⁻⁵ mol·l⁻¹).



Obr. č. 26. Vliv pH na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml roztoku Septonexu o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, při pH 4-9; Sorpce: $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku PARu v 25 ml při pH 4-9; Eluce: 10 ml směsi aceton: HNO_3 (1M) v poměru 1:1.

9.2.2 Vliv tenzidů na účinnost sorpce

Bez použití organického činidla a tenzidu se uran na XAD 4 při pH 8 sorbuje pouze z 56 %. Proto byly provedeny pokusy o zvýšení účinnosti sorpce přidáním tenzidů neionogenního, kationového a aniontového do roztoku, kterým se provádí kondicionace kolony. Při použití neionogenního tenzidu Brij 35 docházelo k zahlcení (zalepování) kolonek, a proto bylo od použití tohoto tenzidu upuštěno. Při použití tenzidu dodecylsírany sodného ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), se zvýšila účinnost sorpce na 81 %. Nejúčinnější byly kationtové tenzidy, Septonex®, Ajatin a Zephyramin. Při požití Septonexu o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ došlo ke zvýšení účinnosti sorpce na 96 %, pro eluci byla použita směs aceton: HNO_3 (1M) 1:1. Ajatin a Zephyramin tvořily s kyselinou dusičnou sraženiny i po snížení koncentrace tenzidu na $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, proto byla pro eluci použita směs aceton: HCl (1M) 1:1. Při použití Ajatinu ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) s takto modifikovanou eluční směsí byla účinnost sorpce 98 % a Zephyramin za stejných podmínek dosahoval obdobných výsledků. Pro další zvýšení účinnosti sorpce byla do systému přidána organická činidla. Při kombinaci zvolených kationových tenzidů s 4-(2-pyridylazo)resorcinolem bylo dosaženo kvantitativní sorpce (viz obr. 27).



Obr. č. 27. Vliv tenzidů a tenzidů v kombinaci s organickým činidlem na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: viz tabulka č. 7; Sorpce: $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a případně $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku PARu (viz tab. č. 7) v 25 ml při pH 8; Eluce: 10 ml směsi acetonu: HNO_3 (1M) nebo HCl (1M) v poměru 1:1.

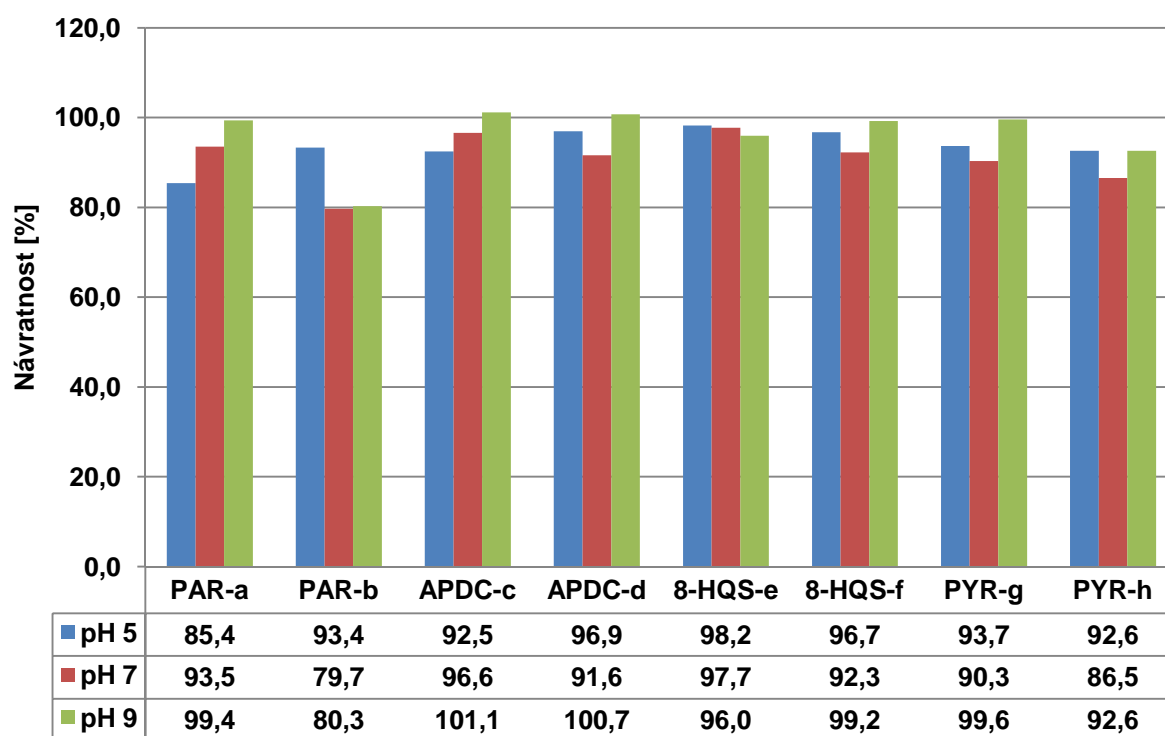
Tabulka 7. Srovnávací tabulka podmínek sorpce pro obr. 27

A	10 ml neionizované vody (pH 8)
B	10 ml roztoku dodecylsíranu o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (pH 8)
C	10 ml roztoku Septonexu o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (pH 8)
D	10 ml roztoku Ajatinu o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (pH 8)
E	10 ml deionizované vody (pH 8); PAR
F	10 ml roztoku Septonexu o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (pH 8); PAR $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
G	10 ml roztoku Ajatin o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (pH 8); PAR $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
H	10 ml roztoku Zephyramin o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (pH 8); PAR $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

9.2.3 Vliv organických činidel na účinnost sorpce

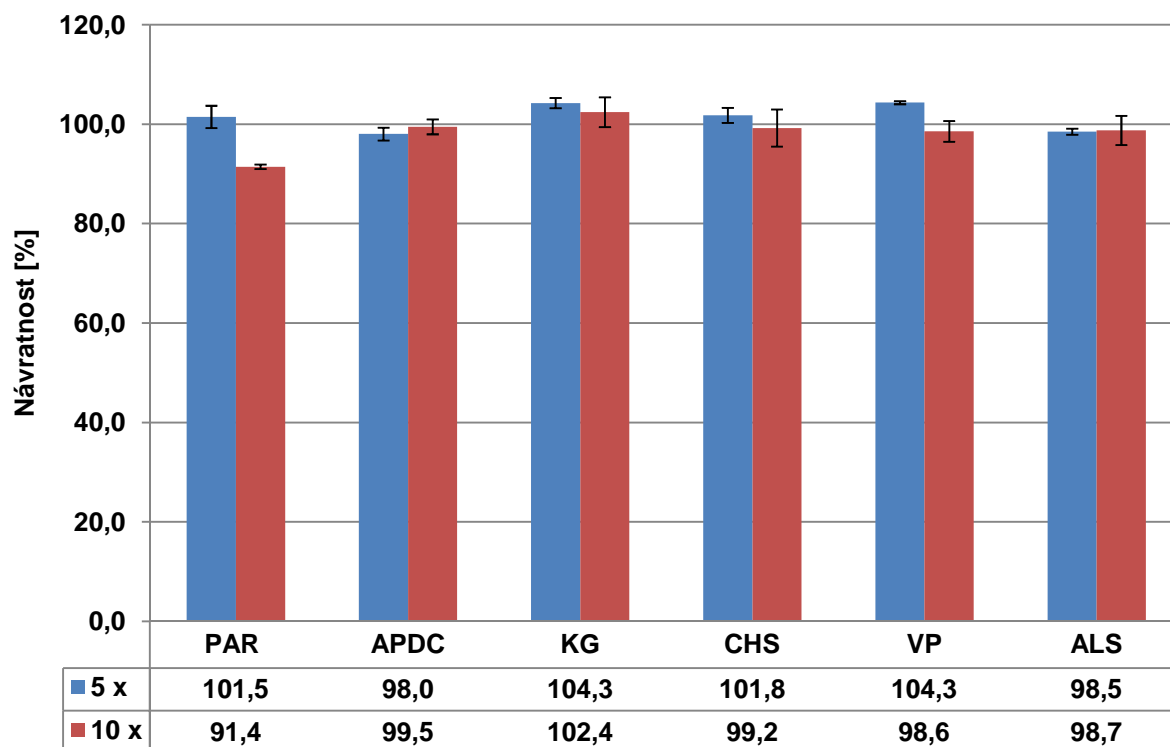
Při použití kationtového tenzidu Septonex® se zvýšila účinnost sorpce, ale nebyla kvantitativní. Kolonka byla před elucí promyta 10 ml deionizované vody, což v některých případech způsobilo částečné vymývání uranu (VI), proto došlo k použití organického činidla, které bylo schopno udržet uran (VI) na sorbentu. Vybrané organické činidlo bylo přidáno, jak do roztoku uranu (VI), tak do roztoku použitého pro kondicionaci. Mezi těmito postupy nebyl zpozorován rozdíl, a proto byla zvolena první varianta. tzn. aplikace organického činidla na kolonku v roztoku uranu (VI). 4-(2pyridylazo)resorcinol (PAR), zvyšoval účinnost sorpce na 100 % a také zajistil dobrou opakovatelnost výsledků. Pro sorpci byl použit pětinasobný hmotnostní nadbytek vůči koncentraci uranu (VI), to znamená $15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Vyšší koncentrace činidla $30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) již nevedla ke kvantitativní sorpci, účinnost sorpce se snížila na 80 % (viz obr. č. 27).

Kromě PARu byla zkoušena i další organická činidla jako: Ammonium pyrrolidindithiokarbamidát (APDC), 8-Hydroxychinolin-5-sulfonová kyselina (8-HQS) a Pyrokatechin (PYR). Jak je patrné z obr. č. 28 u APDC ($9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) a u PYR ($1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) vždy pro pěti násobné hmotnostní koncentraci vůči koncentraci uranu (VI) ($15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) docházelo ke kvantitativní sorpci při pH 9. Kvantitativní retence byla také prokázána pro sorpce v přítomnosti koncentrace činidla 10 - krát vyšší než byla koncentrace uranu ($30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), a to pro organická činidla APDC ($1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) a 8-HQS ($1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Nepředpokládá se sorpce vyšších koncentrací uranu (VI) než jsou $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, proto je pro optimální přítomnost kationtového tenzidu ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) a organického činidla PAR v koncentraci pětikrát vyšší než je koncentrace uranu (VI).



Obr. č. 28. Vliv organických činidel na účinnost sorpce. Kondicionace: 10 ml roztoku Septonexu o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ při pH 5, 7 nebo 9; Sorpce: $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a ^a $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR, ^b $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR, ^c $9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ APDC, ^d $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ APDC, ^e $6,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 8-HQS, ^f $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 8-HQS, ^g $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ PYR, ^h $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ PYR, v 25 ml při pH 5, 7 nebo 9; Eluce: 10 ml směsi acetonu: HNO_3 ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) v poměru 1:1.

Kyselina gallová (KG), Chromazurol S (CHS), Pyrokatechinová violet' (VP) a Sodná sůl 1,2-Dihydroxyantrachinonu-3-sulfonové kyseliny (ALS). Tato organická činidla byla otestována již pouze při pH 8, organická činidla byla testována ve dvou koncentračních hladinách v pěti a desetinásobku proti uranu ($3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$). U některých činidel (VP, KG a CHS) docházelo k pevnému zakotvení činidla na sorbentu a během eluce nedocházelo k jeho úplnému uvolnění, ale jak ukazuje obr. č. 29 uran (VI) byl na kolonce zachycen a poté eluován kvantitativně. Tento problém nemá zásadní vliv na samotný proces sorpce, což bylo prokázáno tím, že kolonky byly použity desetkrát bez názaku snížení sorpční kapacity.



Obr. č. 29. Vliv hmotnostního nadbytku PARu, APDC, KG, CHS, VP a ALS na návratnost sorpce. Kondicionace: 10 ml roztoku Septonexu $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ při pH 8; Sorpce: 3 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a 15 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ org. činidla nebo v druhé variantě 30 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ org. činidla v 25 ml při pH 8; Eluce: 10 ml směsi aceton s 1 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HNO_3 v poměru 1:1.

9.2.4 Volba eluční směsi

Pro eluci byla kombinována organická činidla (aceton, etanol a metanol) s kyselinou dusičnou v různých poměrech. Vhodné organické činidlo, v našem případě aceton, bylo dále zkombinováno s kyselinou chlorovodíkovou. Kvantitativní eluce byla zajištěna při použití směsí aceton: HNO_3 (1M) nebo aceton: HCl (1M) v poměru 1 : 1. Sorpce uranu (VI) ($3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) provedena při pH 8, kondicionace kolony roztokem Septonexu $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Eluce 10 ml příslušné eluční směsi. Vybrané směsi, s nejlepší schopností eluce jsou shrnuty v tabulce č. 8.

Tabulka č. 8. Srovnávací tabulka nejvhodnějších elučních směsí

eluční činidlo	eluce [%]
1:1 Etanol- HNO_3 (1M)	92 ± 5
1:1 Aceton- HNO_3 (1M)	100 ± 3
1:1 Metanol- HNO_3 (1M)	94 ± 2
1:1 Aceton- HCl (1M)	102 ± 3

Tabulka č. 9. Návratnost sorpce uranu (VI) pro jeho tři koncentrace (1,5; 3 a 15 mg.l⁻¹) v přítomnosti organických činidel

org. činidlo	U (IV)		
	1,5 mg.l ⁻¹	3 mg.l ⁻¹	15 mg.l ⁻¹
PAR ^a	1,53 ± 0,02	2,99 ± 0,05	14,75 ± 0,12
APDC ^b	1,65 ± 0,09	3,05 ± 0,05	15,69 ± 0,15
APDC ^c	1,43 ± 0,07	3,01 ± 0,05	14,48 ± 0,69

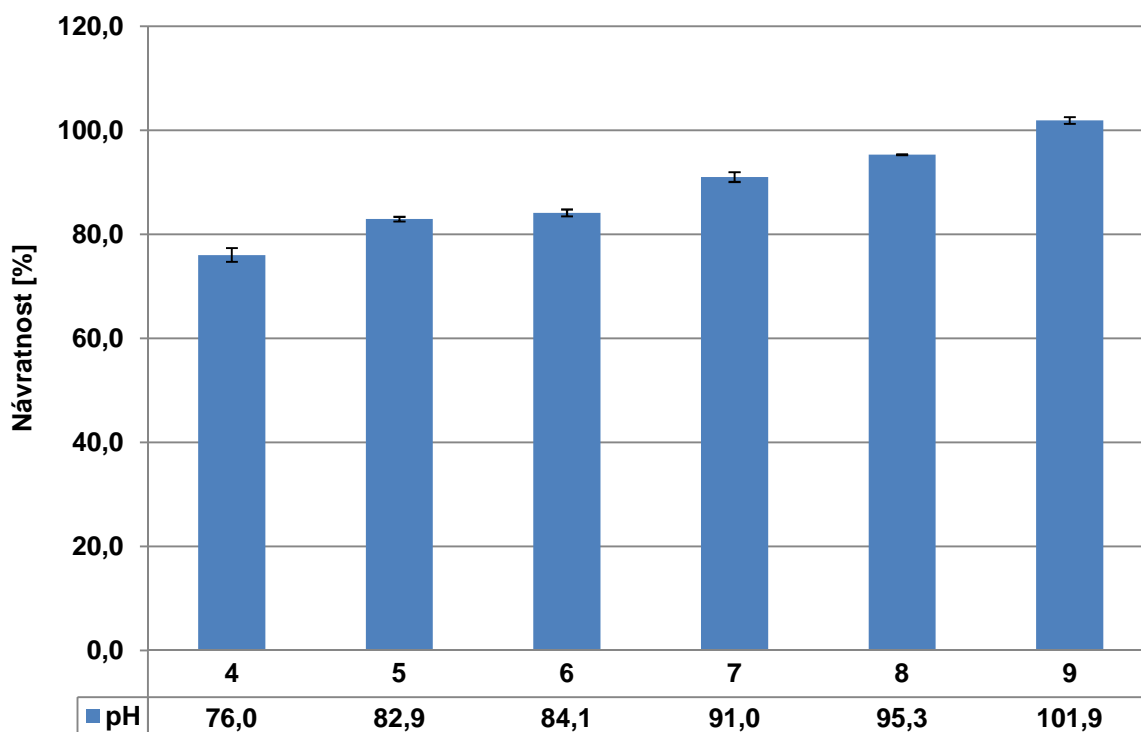
^a 6x10⁻⁵ mol.l⁻¹ PAR; ^b 9x10⁻⁵ mol.l⁻¹ APDC; ^c 1.8x10⁻⁴ mol.l⁻¹ APDC. Kondicionace: 10 ml roztoku Septonexu 5x10⁻³ mol.l⁻¹ o pH 8, Eluce: 10 ml směsi acetone:HNO₃ (1 mol.l⁻¹) v poměru 1:1.

9.3 Optimalizace sorpčního postupu na Amberlitu XAD-16

Sorbent XAD-16 se od sorbentu XAD-4 liší pouze svojí polaritou. Tato změna je způsobena jiným poměrem základních komponent tohoto polymeru styrénu a divinylbenzenu.

9.3.1 Vliv pH na účinnost sorpce

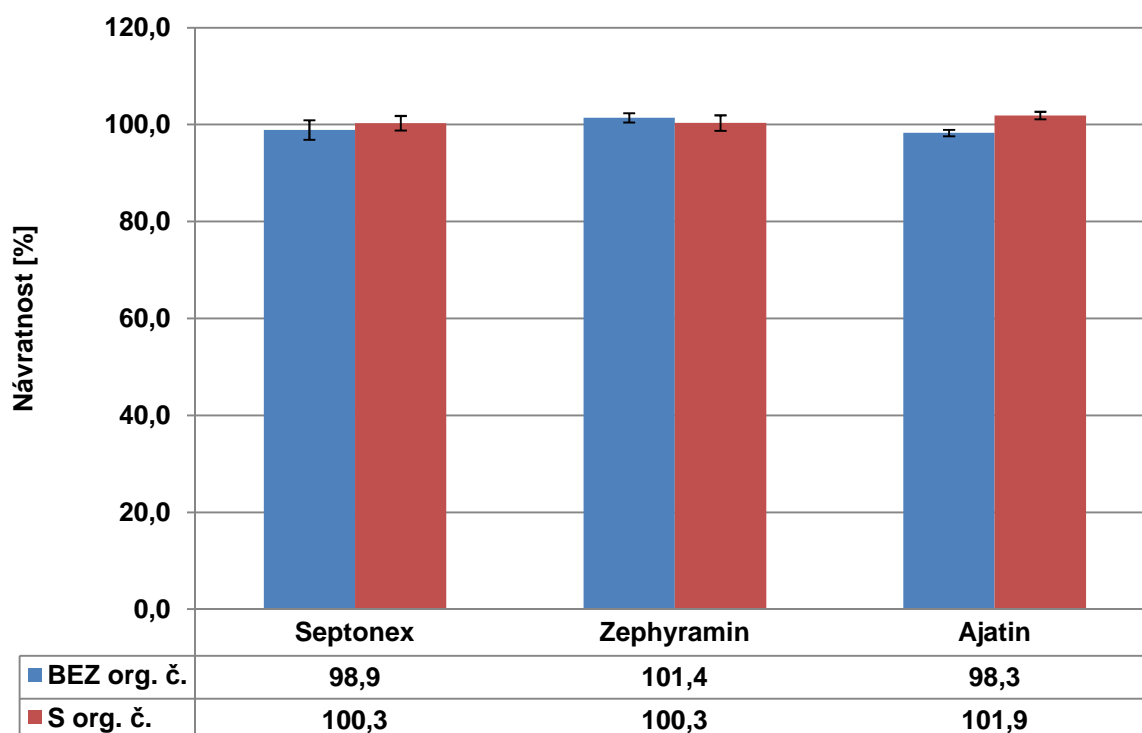
Při předpokladu vyšší účinnosti v alkalickém prostředí byla studována pouze řada od pH 4 do pH 9. Je zřejmé, že se vzrůstajícím pH vzrůstá i návratnost sorpce. Kvantitativní sorpce bylo dosaženo u pH 9. Za těchto podmínek sorbent vykazoval návratnost 102 % a obsahoval při kondicionaci 5·10⁻³ mol.l⁻¹ kationtového tenzidu Septonex® a v přítomnosti organického činidla PAR v hmotnostní koncentraci pětikrát vyšší než byla koncentrace uranu (VI) (6·10⁻⁵ mol.l⁻¹).



Obr. č. 30. Vliv pH na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml roztoku Septonexu o koncentraci 5·10⁻³ mol.l⁻¹ při pH 4-9; Sorpce: 3 mg.l⁻¹ roztoku uranu (VI) a 6·10⁻⁵ mol.l⁻¹ roztoku PARu v 25 ml při pH 4-9; Eluce: 10 ml směsi acetonu:HNO₃ (1M) v poměru 1:1.

9.3.2 Vliv tenzidů na účinnost sorpce

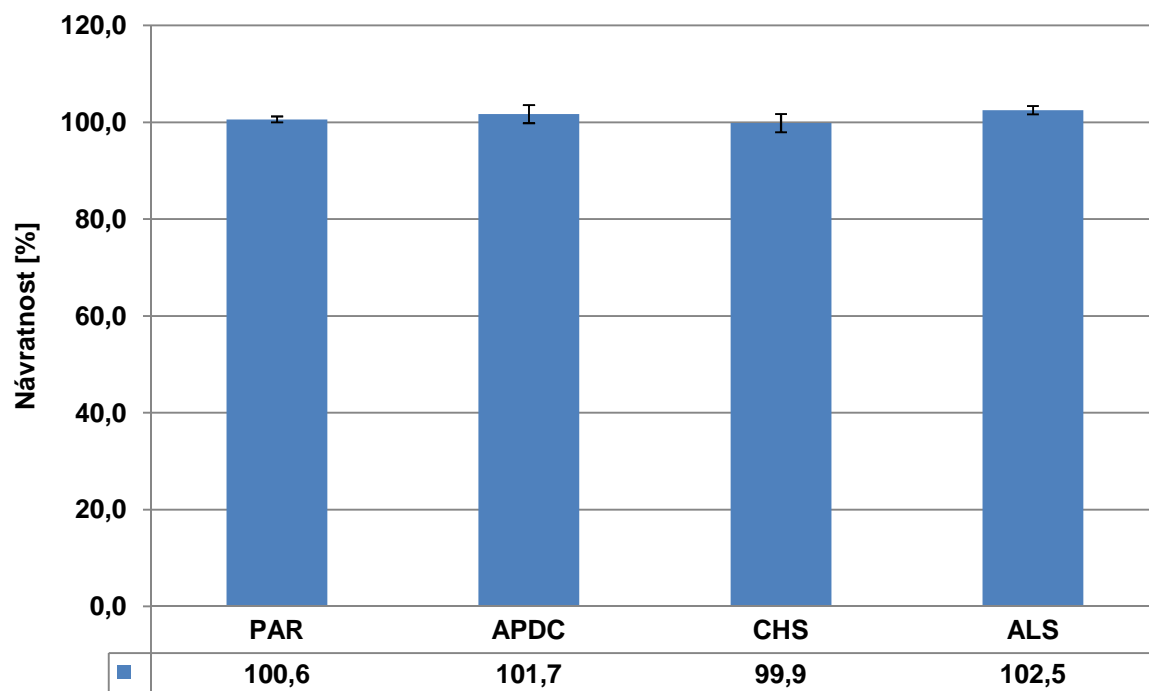
U tohoto typu sorbentu byly testovány pouze kationové tenzidy (Septonex[®], Zephyramin a Ajatin) v koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, jak v přítomnosti organického činidla (PAR), tak bez něho. PAR byl použit v pětinasobném hmotnostním nadbytku proti uranu v koncentraci $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Jak je patrné z obr. č. 31 již samotná přítomnost tenzidu umožnila kvantitativní sorpci (Septonex[®] 99 %, Zephyramin 101 % a Ajatin 98 %), avšak v některých případech docházelo k vymývání uranu (VI) ze sorbentu při jeho promývání po sorpci při objemech vyšších než 20 ml. Tento jev nebyl pozorován při obvykle používaném objemu promývací vody 10 ml. Při použití PARu byl tento problém zcela odstraněn při zachování vysoké účinnosti sorpce pro Septonex, Zephyramin i Ajatin.



Obr. č. 31. Vliv tenzidů a tenzidů v kombinaci s PARem na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml Septonexu, Zephyraminu nebo Ajatinu o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ při pH 8; Sorpce: $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a případně $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku PARu v 25 ml při pH 8; Eluce: 10 ml směsi acetonu: HNO_3 (1M) nebo HCl (1M) v poměru 1:1.

9.3.3 Vliv organických činidel na účinnost sorpce

Pro sorpci uranu (VI) byl dále použit ammonium pyrrolidindithiokarbamidát (APDC), Chromazurol S (CHS) a sodná sůl 1,2-dihydroxyantrachinonu-3-sulfonové kyseliny (ALS). Všechna organická činidla byla testována v pětinasobném hmotnostním nadbytku uranu (VI) a jejich koncentrace byla $15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Z obr. č. 32 vyplývá, že všechna testovaná činidla měla velmi pozitivní vliv na sorpci a dokázala zajistit kvantitativní návratnost sorpce. U Chromazurolo S docházelo k pevnému zakotvení činidla na sorbentu a během eluce nedocházelo k jeho úplnému uvolnění, ale jak ukazuje obr. č. 32 uran (VI) byl na kolonce zachycen a poté eluován kvantitativně.



Obr. č. 32. Vliv organických činidel (PAR, APDC, CHS a ALS) na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml roztoku Septonexu $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ při pH 8; Sorpce: $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a $15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ organického činidla v 25 ml při pH 8; Eluce: 10 ml směsi aceton s $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HNO}_3$ v poměru 1:1.

10 Využití ICP-MS při analýze roztoků obsahujících uran

10.1 Optimalizace metody pro stanovení uranu pomocí ICP-MS

10.1.1 Výběr vhodného izotopu pro měření

Při výběru vhodného izotopu byl brán zřetel především na jeho zastoupení a na možné polynomické interference. Uran je v přírodě zastoupen třemi izotopy ^{234}U , ^{235}U a ^{238}U . Nejvhodnější izotop pro analýzu je ^{238}U a to zejména pro jeho vysoký výskyt. Případné polyatomické interference $^1\text{H} + ^{237}\text{Np}$ a $^{40}\text{Ar} + ^{198}\text{Hg}$ se dají jednoduše řešit použitím kolizně reakční cely zejména v jejím kolizním módu.

Tabulka 10. Srovnávací tabulka vlastností izotopů uranu

Izotop	Zastoupení [%]	Polyatomické interference
^{234}U	0,0055(2)	$^{40}\text{Ar} + ^{194}\text{Pt}$ (32,7 %)
^{235}U	0,7200(51)	$^{40}\text{Ar} + ^{195}\text{Pt}$ (33,6 %)
^{238}U	99,2745(106)	$^1\text{H} + ^{237}\text{Np}$ (100 %) $^{40}\text{Ar} + ^{198}\text{Hg}$ (10 %)

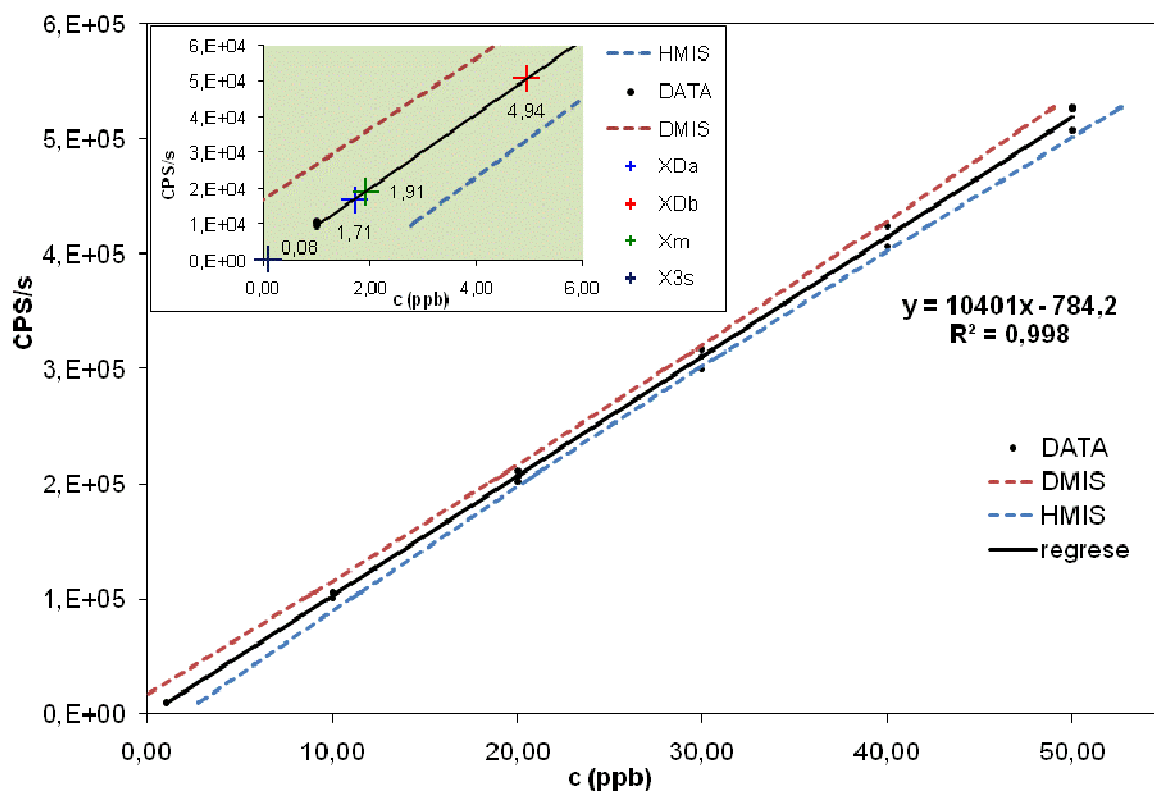
10.1.2 Vyhodnocení kalibrační křivky pro uran

Kalibrační funkce byla změřena pro šest ekvidistantně rozložených koncentračních hladin, 1, 10, 20, 30, 40 a 50 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ uranu, každá byla připravena a měřena třikrát. Kalibrační křivky byly vyhodnoceny dle normy ČSN 8466-1. Tento druh zpracování předpokládá, že naměřená data byla podrobena testu homogenity rozptylu a testu linearity s vyznačením pásů spolehlivosti. Protože výše zmíněná norma neobsahuje metodiku pro výpočet detekčního limitu, byly zvoleny tři metody výpočtu, a to metodika IUPAC ($X_{3\sigma}$), výpočet dle Grahama (X_D^B) a výpočet dle Millera (X_m). Metodika výpočtu je podrobně uvedena v experimentální části této práce.

Jak je patrné z tabulky č. 11 testovaná hodnota PG_1 je menší než tabelovaná hodnota $F_{f1,f2;0,99}$, což znamená, že rozdíl mezi testovanými rozptyly není významný. Protože jsou tedy rozptyly homogenní, lze v tomto případě aplikovat jednoduchou regresní analýzu. Požadovaná testovaná hodnota pro test linearity PG_2 , zahrnující porovnání hodnot směrodatných odchylek pro lineární a nelineární kalibrační funkci, byla porovnána s tabelovanou hodnotou F_2 . Také zde byla získána hodnota nižší, než je hodnota tabelovaná a lze tedy říci, že nelineární kalibrační funkce nevede k významně lepší těsnosti. Kalibrační funkce je tedy lineární.

Tabulka 11. Sumář hodnot vypočtených z kalibrační křivky obr. č. 33

X_D^α	$1,707 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
X_D^β	$4,945 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
$X_{3\sigma}$	$0,084 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
X_m	$1,907 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
PG_1	0,012
$F_{f1;f2;0,99}$	6,541
PG_2	0,325
F_2	2,151



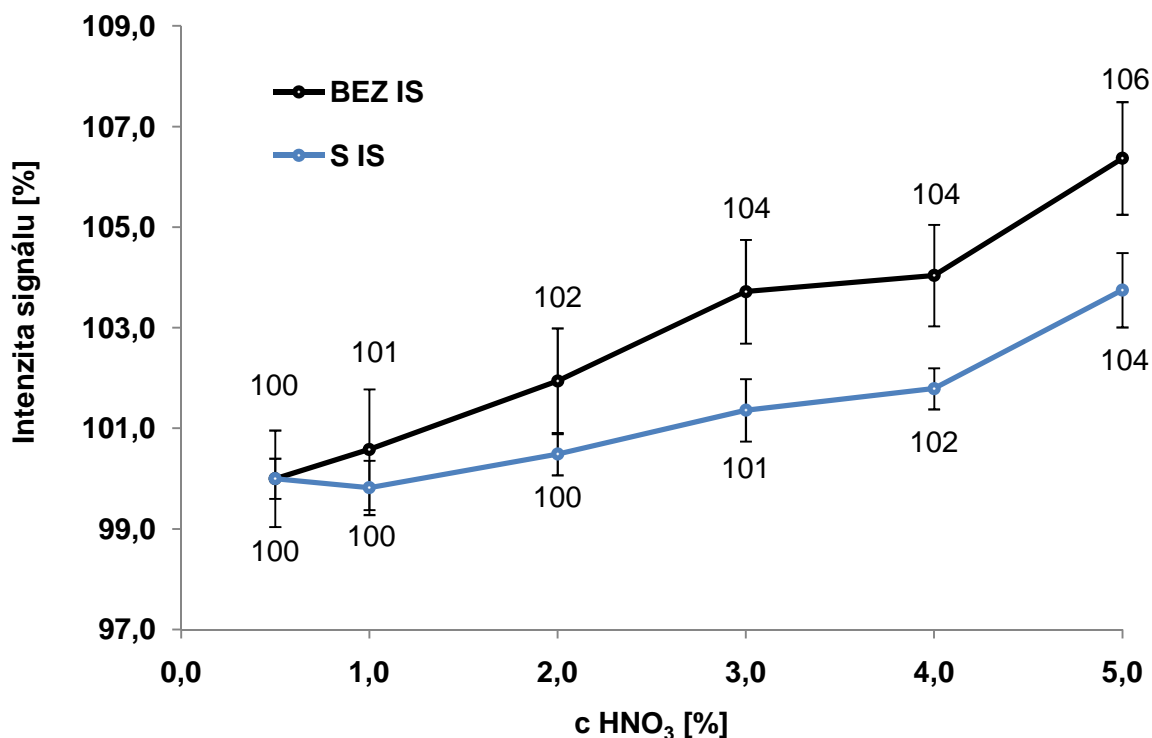
Obr. č. 33. Kalibrační závislost pro pět koncentračních hladin uranu (VI) s vyznačenou horní (HMIS) a dolní (DMIS) mezí intervalu spolehlivosti a experimentálními daty včetně detekčních limitů vypočtených metodikou IUPAC ($X_{3\sigma}$), dále dle Grahama (X_{Da} ; X_{Db}) a detekčního limitu vypočteného dle Millera (X_m).

10.1.3 Vliv vnitřního standardu

Z důvodu využívání roztoků tenzidů při následných sorpcích uranu (VI) a jejich vlivu na povrchové napětí a dále s předpokladem analýzy reálných vzorků s vyšším obsahem matričních prvků bylo přikročeno k použití vnitřního standardu pro potlačení možných nespektrálních interferencí. Jako vnitřní standard pro analýzu uranu s využitím isotopu ^{238}U byl použit izotop ^{209}Bi . Pro výběr byly kritické tři vlastnosti, vybraný izotop musel mít podobnou relativní atomovou hmotnost a první ionizační energii jako analyzovaný izotop. Další důležitá podmínka byla, aby se použitý vnitřní standard nevyskytoval v analyzovaných vzorcích. Koncentrace roztoku vnitřního standardu byla $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, a to pro všechna následující měření.

Tabulka 12. Srovnávací tabulka vlastností použitých izotopů Bi a U

Izotop	Atomová hmotnost [-]	Ionizační energii [eV]
²⁰⁹ Bi	208,980	7,289
²³⁸ U	238,029	6,050

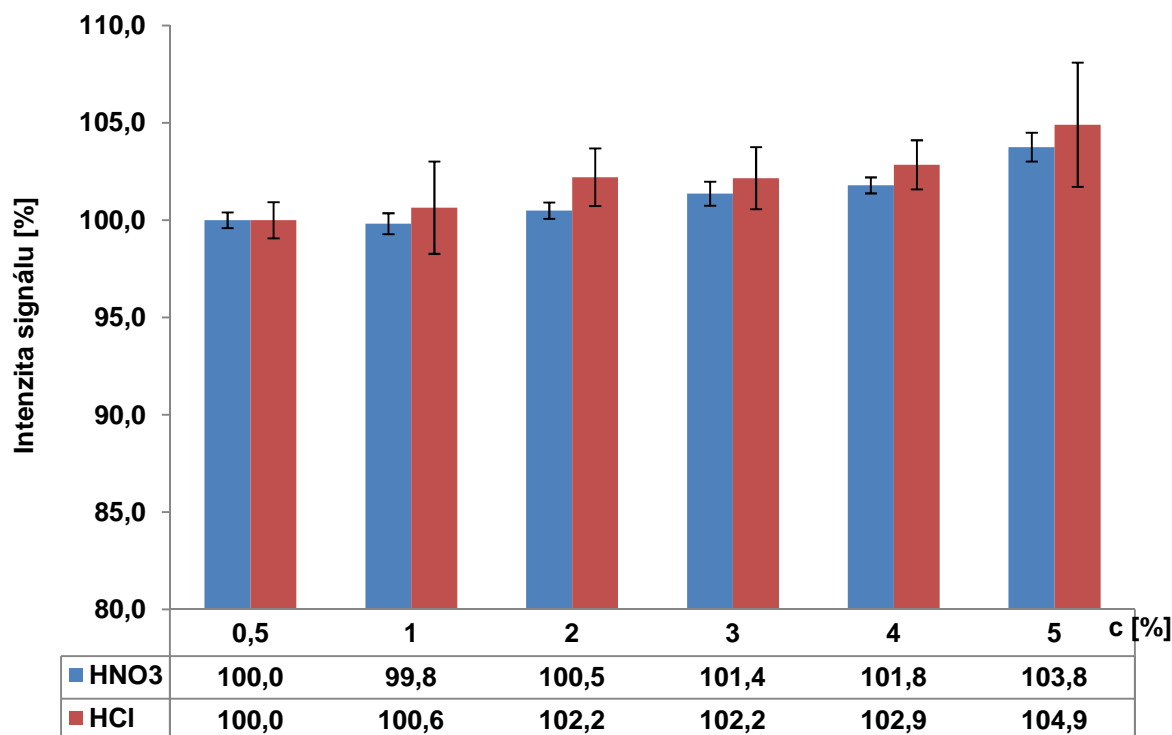


Obr. č. 34. Vliv vnitřního standardu na intenzitu signálu ²³⁸U v prostředí zvyšující se koncentrace kyseliny dusičné. IS-vnitřní standard.

10.1.4 Vliv kyseliny na intenzitu signálu

Z důvodu využití minerálních kyselin v optimálním postupu pro sorpce (součást eluční směsi) a pro pozitivní vliv minerálních kyselin na samotný proces analýzy prvků pomocí ICP-MS byl sledován vliv HNO₃ a HCl na intenzitu signálu ICP-MS. Bylo použito šest koncentračních hladin, 0,5%, 1%, 2%, 3%, 4% a 5% kyselina s využitím roztoku uranu o koncentraci 20 µg·l⁻¹.

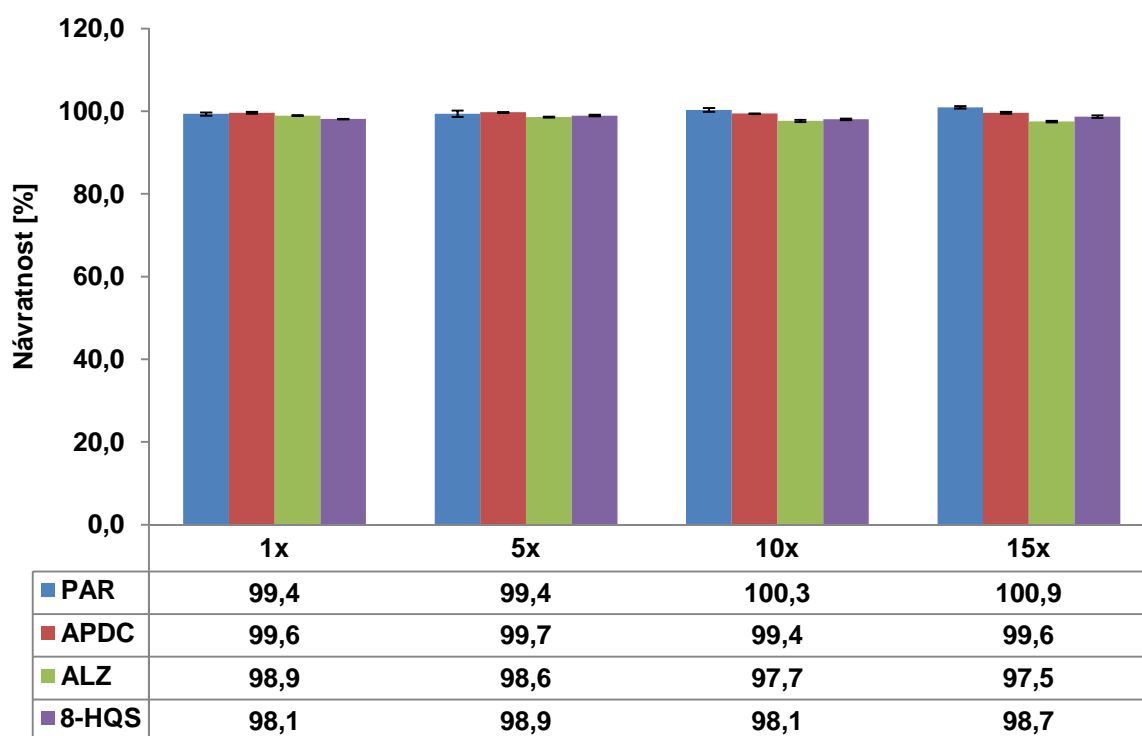
Z obr. č. 35 je patrné, že použití HNO₃ je možné až do nejvyšší testované hodnoty, což je 5% roztok, kdežto HCl má svojí limitní hodnotu již při 4% roztoku. Předpokládaná koncentrace kyselin u analyzovaných (sorbovaných) vzorků je v rozmezí 0,5 % - 2 % . Z tohoto důvodu můžeme vliv kyseliny na analýzu uranu pomocí ICP-MS zanedbat.



Obr. č. 35. Vliv koncentrace kyseliny chlorovodíkové a dusičné na intenzitu signálu ^{238}U při použití ICP-MS.

10.1.5 Vliv organických činidel na intenzitu signálu

Při optimálním sorpčním postupu dochází k použití několika organických činidel, jako jsou ammonium pyrrolidindithiokarbamidát (APDC), 8-hydroxychinolin-5-sulfonová kyselina (8-HQS), sodná sůl 1,2-dihydroxyantrachinonu-3-sulfonové kyseliny (ALS) a 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR), proto byl sledován jejich vliv na stanovení uranu pomocí ICP-MS. Všechna činidla byla otestována ve čtyřech koncentračních hladinách: 1, 5, 10 a 15-ti hmotnostního nadbytku vůči uranu (VI). Bylo použito roztoku uranu (VI) o koncentraci $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, tzn., že koncentrace organických činidel byla 20, 100, 200 a $300 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Z výsledků (viz obr. č. 36) je patrné, že žádné z testovaných organických činidel nemá na stanovení uranu pomocí ICP-MS vliv.



Obr. č. 36. Vliv organických činidel použitých při sorpci na intenzitu signálu ^{238}U při použití ICP-MS.

10.1.6 Vliv matričních prvků na intenzitu signálu

Z důvodu aplikace optimálního sorpčního postupu na reálné vzorky vod, byly sledovány některé matriční prvky typické pro vodní matrice. Testované prvky byly rozděleny do tří základních kategorií, a to podle jejich obsahu ve vodách. Do první kategorie spadá železo a hliník, u kterých byly testovány tři koncentrační hladiny: 1, 10 a 100 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, do druhé kategorie spadá hořčík, který byl testován pro koncentrační hladiny: 10, 100 a 500 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Nejvyšší koncentrační hladiny byly použity pro draslík, sodík a vápník, a to: 100, 500 a 1000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Pro studium vlivu matričních prvků byly připraveny celkem tři série roztoků. V první sérii byl obsažen pouze uran o koncentraci 20 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, v druhé sérii byly kromě uranu přítomny ještě matriční prvky. Třetí série obsahovala pouze matriční prvky. Všechny takto připravené roztoky byly okyseleny pomocí kyseliny dusičné na hodnotu 0,5 %.

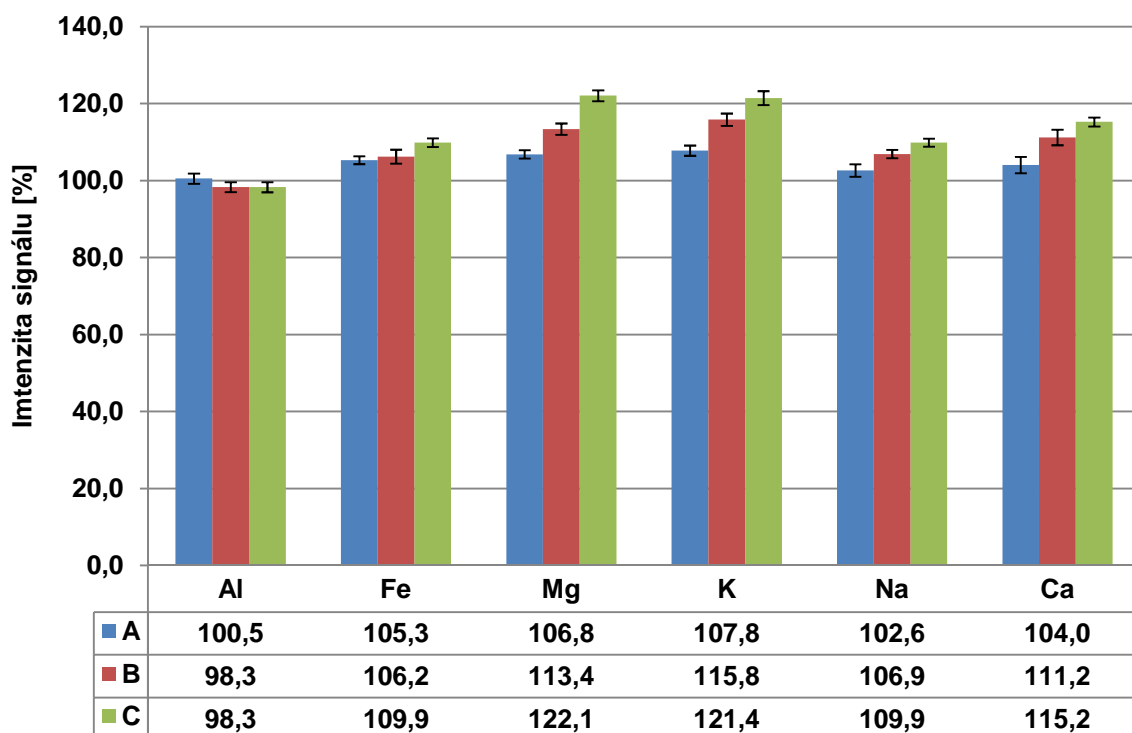
Tabulka 13. Přehled koncentračních hladin matričních prvků využitých při studiu vlivu těchto prvků na stanovení uranu pomocí ICP-MS

Matriční prvek	Koncentrační hladiny [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]		
	A	B	C
Al, Fe	1	10	100
Mg	10	100	500
K, Na, Ca	100	500	1000

Všechny roztoky byly analyzovány pomocí ICP-MS a naměřené hodnoty následně přepočteny na relativní signál (I_R) uranu v závislosti na změně koncentrace matrice podle vztahu 17.

$$I_R = \frac{I_{A+M} - I_M}{I_A - I_{BL}} \quad (17)$$

kde I_{A+M} je intenzita signálu analytu s matricí, I_M je intenzita signálu matrice, I_A intenzita signálu analytu a I_{BL} intenzita signálu blanku.



Obr. č. 37. Vliv koncentrace matričních prvků na intenzitu signálu ^{238}U při použití ICP-MS. Jednotlivé koncentrační hladiny pro skupiny A, B a C jsou uvedeny v tab. 13.

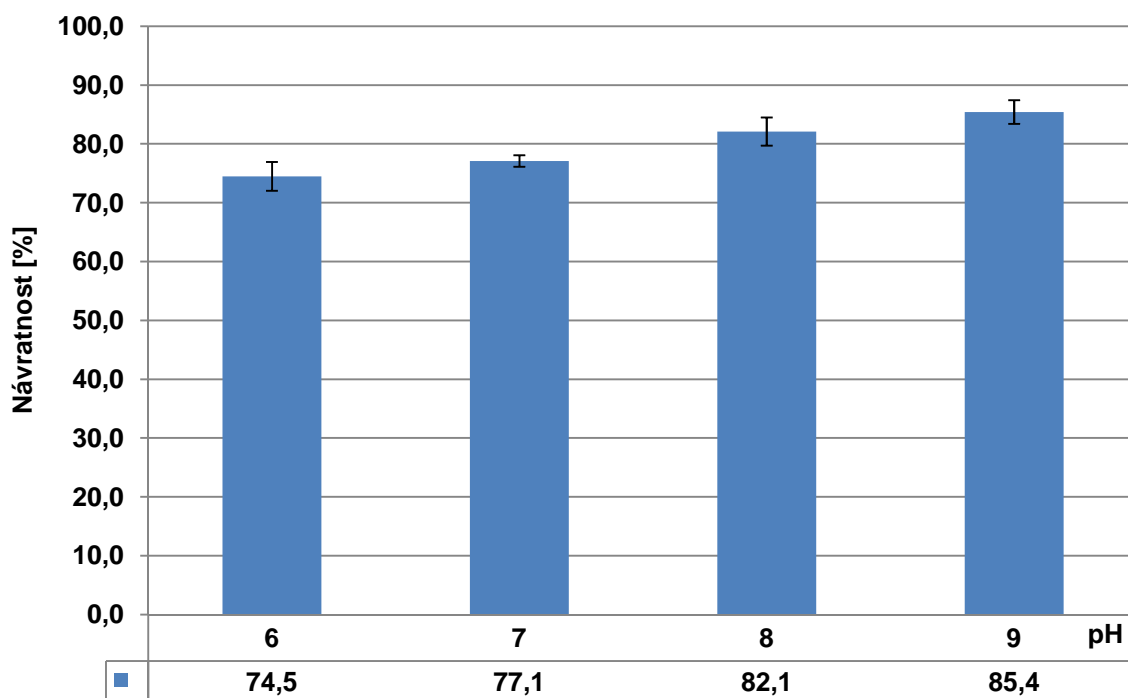
Jak je patrné z obr. č. 37 přítomnost matričních prvků ovlivňuje stanovení uranu pomocí ICP-MS. Optimální situace nastává pouze u Al, kde ani jedna z testovaných koncentrací nezpůsobuje výraznější interferenci. U ostatních prvků můžeme pozorovat nárůst intenzity signálu s rostoucí koncentrací matričního prvku. Nejvyšší nárůst intenzity signálu je způsoben přítomností Mg ($500 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) a K ($1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), v těchto případech dochází k nárůstu až o 20 %. U Fe a Na pozorujeme nárůst maximálně o 10 %, a to pro nejvyšší použité koncentrace rušícího prvku, což je pro Fe $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a Na $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. 15% nárůst zaznamenáváme u Ca, a to opět pro jeho maximální koncentraci ($1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$).

10.2 Optimalizace sorpčního postupu na Silikagelu-C18

10.2.1 Vliv pH na účinnost sorpce

Na obr. č. 38 je znázorněna návratnost sorpce pro škálu pH od 6 do 9. Sorpce probíhala za standardních podmínek popsanych v popisu obrázku, organické činidlo PAR muselo být použito pro eliminaci vlivu promývací vody po sorpci, kdy docházelo k částečné desorpci

uranu (VI) ze sorbentu, a tím vzniku nekonzistentních výsledků. Optimální pH bylo v tomto případě v rozmezí 8 a 9, kde se návratnost sorpce pohybovala v rozmezí 82-85 %. S klesajícími hodnotami pH docházelo k výraznému snížení retence uranu (VI) na sorbent.



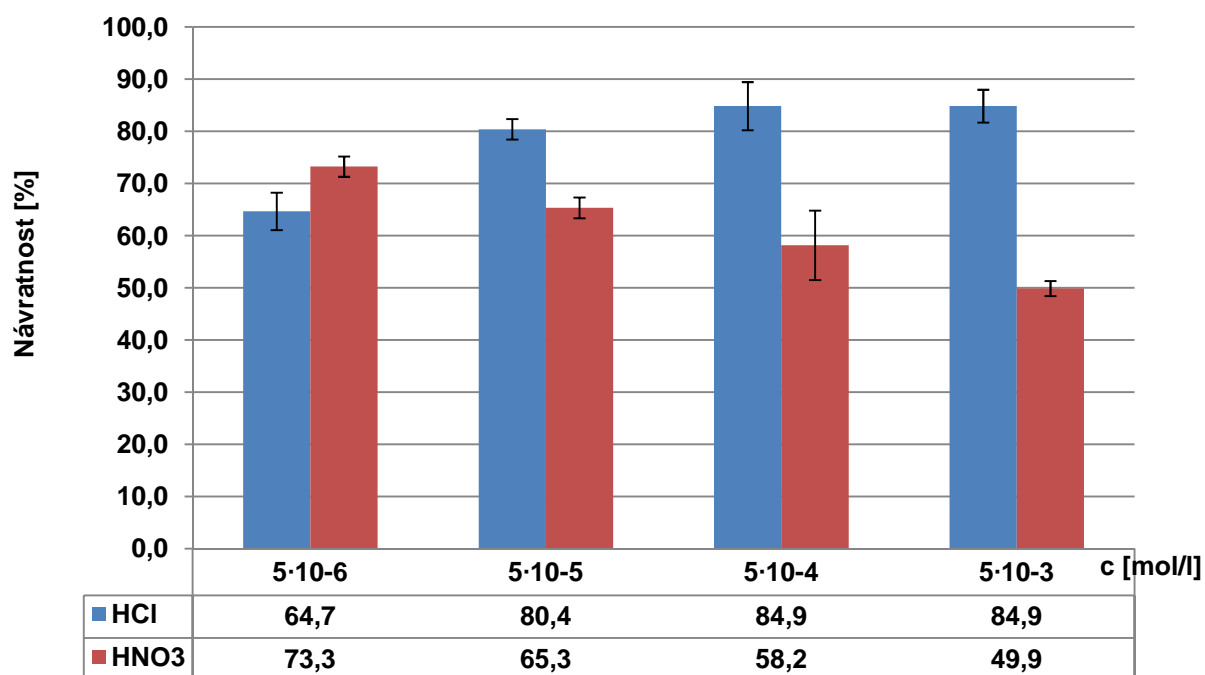
Obr. č. 38. Vliv pH na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml etanolu, pak 10 ml deionizované vody při pH 6-9; Sorpce: $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a $100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při pH 6-9; Eluce: 10 ml směsi etanolu a acetonu 1:1 v prostředí $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, HNO_3 .

10.2.2 Vliv tenzidů na účinnost sorpce

Pro kondicionaci kolonky byly využity nejrůznější roztoky tenzidů. Nejlepších výsledků bylo dosaženo s použitím kationových tenzidů jako je Septonex® a Ajatin. Kationtové tenzidy byly testovány v koncentračním rozsahu $5\cdot 10^{-6}$ - $5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, jako příklad nám slouží kationový tenzid Septonex®. Všechny testované kationové tenzidy se chovaly velmi podobně.

Protože větší část použitého tenzidu se zachytí na sorbentu a je eluována až společně s uranem (VI), kde následně dochází k interakci s kyselinou použitou v eluční směsi. Rozdíl při použití dvou minerálních kyselin je patrný na obr. č. 39, kde při využití HCl se vzrůstající koncentrací tenzidu vzrůstá i retence uranu (VI) na sorbent, kdežto při stejných podmínkách pouze s využitím HNO_3 dochází se zvyšující se koncentrací tenzidu k poklesu retence uranu (VI). Tento jev se dá vysvětlit vznikem zákalu (sraženiny) při použití roztoku tenzidu (Septonex®, Ajatin) o koncentraci vyšší než $5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Takto vzniklý zákal se musí před samotnou analýzou vzorku odstranit za použití filtrů s velikostí pórů $0,45 \mu\text{m}$.

Při porovnání návratnosti sorpce bez použití tenzidu při pH 8, která byla 82 % (obr. č. 40) vyplývá, že koncentrace tenzidu nižší než $5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ způsobuje snížení retence uranu (VI) (65 %) než je tomu bez použití tenzidu za stejných podmínek. Přibližně stejná návratnost sorpce (81 %) byla při využití roztoku tenzidu o koncentraci $5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Výrazného zlepšení retence při využití tenzidu při kondicionaci bylo dosaženo až s roztokem tenzidu o koncentraci $5\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, kde bylo dosaženo 85% retence.



Obr. č. 39. Vliv koncentrace tenzidu a druh kyseliny v eluční směsi na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml etanolu, 10 ml deionizované vody o pH 8, 10 ml roztoku Septonexu® o pH 8 a příslušné koncentraci; Sorpce: 20 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a 100 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při pH 8; Eluce: 10 ml směsi etanolu a acetonu 1:1 v prostředí 0,2 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, HCl nebo HNO₃.

Koncentrace tenzidu, která je potřebná pro zvýšení retence uranu (VI) způsobuje po odpaření organických činidel z eluátu vznik sraženiny, proto byly učiněny pokusy tomu zabránit. Byly použity dva základní postupy, za prvé došlo k přidání 500 μl koncentrované HCl do eluátu před odpařením, aby nemohlo dojít k hydrolýze, popřípadě k vytvoření méně rozpustného asociátu tenzidu: NO_3^- a druhým postupem byla oxidace přebytečného tenzidu obsaženého v eluátu pomocí 500 μl H_2O_2 . Jednotlivé sorpce se od sebe lišily pouze v kondicionaci použitím různých tenzidů. Při kroku, kdy dochází k nanášení uranu (VI) na kolonku bylo vždy použito 50 ml roztoku s koncentrací uranu (VI) 20 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a koncentrací PARu 100 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Eluce byla prováděna směsí etanol:aceton 1:1 v 0,2 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl. Jednotlivé kroky se lišily přidavkem koncentrované HCl nebo H_2O_2 .

Podrobné podmínky pro jednotlivé sorpce:

- A) Kondicionace: 10 ml etanolu, 10 ml deionizované vody (pH = 8), 10 ml Septonexu 5·10⁻⁴ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (pH = 8)
 Sorpce: 20 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ standardu + 100 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ PARu v 50 ml (pH = 8)
 Eluce: Etanol:aceton v poměru 1:1 v 0,2 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl, před odpařováním přidáno 120 μl konc. HCl
- B) Kondicionace: 10 ml etanolu, 10 ml deionizované vody (pH = 8), 10 ml Septonexu 5·10⁻⁴ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (pH = 8)
 Sorpce: 20 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ standardu + 100 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ PARu v 50 ml (pH = 8)

Eluce: Etanol:aceton v poměru 1:1 v 0,2 mol·l⁻¹ HCl, před odpařováním přidáno 120 µl konc. H₂O₂

C) Kondicionace: 10 ml etanolu, 10 ml deionizované vody (pH = 8), 10 ml Ajatinu 5·10⁻⁴ mol·l⁻¹ (pH = 8)

Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu + 100 µg·l⁻¹ PARu v 50 ml (pH = 8)

Eluce: Etanol:aceton v poměru 1:1 v 0,2 mol·l⁻¹ HCl, před odpařováním přidáno 500 µl konc. HCl

D) Kondicionace: 10 ml etanolu, 10 ml deionizované vody (pH = 8), 10 ml Ajatinu 5·10⁻⁴ mol·l⁻¹ (pH = 8)

Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu + 100 µg·l⁻¹ PARu v 50 ml (pH = 8)

Eluce: Etanol:aceton v poměru 1:1 v 0,2 mol·l⁻¹, před odpařováním přidáno 500 µl konc. H₂O₂

E) Kondicionace: 10 ml etanolu, 10 ml deionizované vody (pH = 8), 10 ml Zephyraminu 5·10⁻⁴ mol·l⁻¹ (pH = 8)

Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu + 100 µg·l⁻¹ PARu v 50 ml (pH = 8)

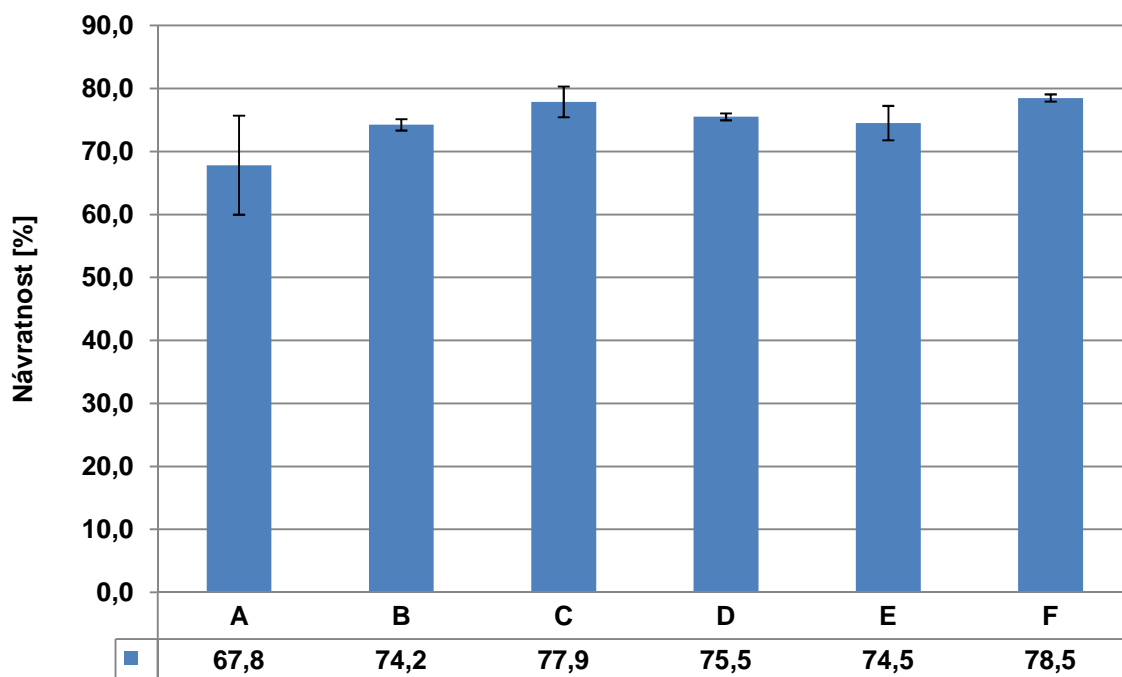
Eluce: Etanol:aceton v poměru 1:1 v 0,2 mol·l⁻¹ HCl

F) Kondicionace: 10 ml etanolu, 10 ml deionizované vody (pH = 8), 10 ml Zephyraminu 5·10⁻⁴ mol·l⁻¹ (pH = 8)

Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu + 100 µg·l⁻¹ PARu v 50 ml (pH = 8)

Eluce: Etanol:aceton v poměru 1:1 v 0,2 mol·l⁻¹ HCl, před odpařováním přidáno 500 µl konc. HCl

Dodatečné podmínky u sorpcí A - D nedokázaly odstranit problém s tvorbou zákalu (sraženiny). Proto bylo od používání těchto tenzidů upuštěno, filtrování každého vzorku před samotnou analýzou je nejen pracné, ale i finančně nákladné. Z vysokých směrodatných odchylek naměřených dat vyplývalo, že může docházet k úniku uranu s touto sraženinou. Při dalších pokusech E a F byl použit jiný kationaktivní tenzid Zephyramin, který v potřebné koncentraci 5·10⁻⁴ mol·l⁻¹ nezpůsobil zákal ani sraženinu.



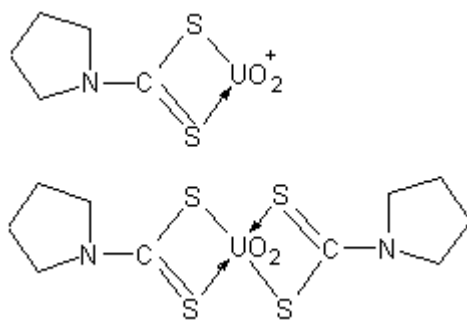
Obr. č. 40. Vliv různých podmínek sorpce na účinnost sorpce uranu. Jednotlivé podrobné podmínky sorpcí A-F byly uvedeny v předchozím odstavci: Podrobné podmínky pro jednotlivé sorpce.

10.2.3 Vliv organických činidel na účinnost sorpce

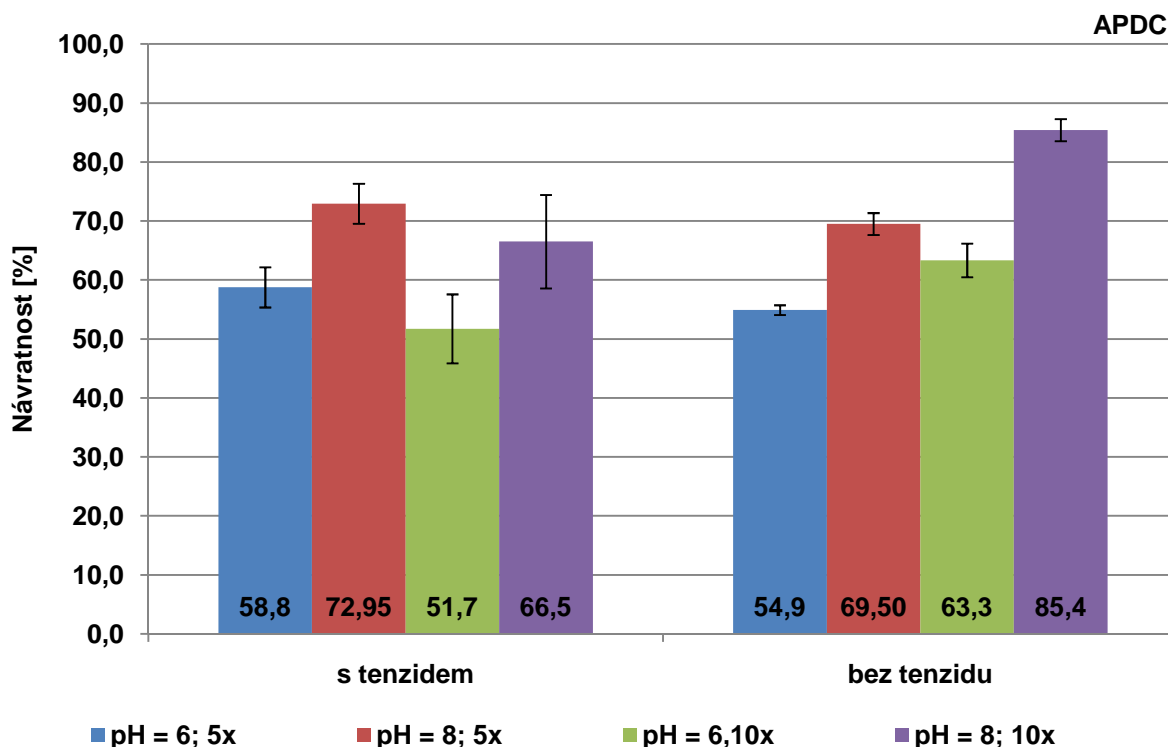
Pro zvýšení účinnosti sorpce se využívají nejrůznější organická činidla, která s uranem (VI) vytvářejí komplexy, popřípadě iontové asociáty. Byla použita čtyři organická činidla: Ammonium pyrrolidindithiokarbamidát (APDC), 8-hydroxychinolin-5-sulfonová kyselina (8-HQS), sodná sůl 1,2-dihydroxyantrachinonu-3-sulfonové kyseliny (ALS) a 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR). Jejich předpokládaná vazba s analytem (UO_2^{2+}) je znázorněna na obr. č. 41, 43, 45 a 47. Pro porovnání účinnosti jednotlivých činidel byly provedeny sorpce pro dvě hodnoty pH, a to 6 a 8. Z předešlých měření nebyl zřejmý pozitivní vliv tensidů, proto byly sorpce provedeny, jak za přítomnosti tensidu (Zephyraminu), tak bez něj. Sorpce byly vždy prováděny s příslušným organickým činidlem ve dvou hmotnostních nadbytcích vůči uranu (VI), a to v pětinasobku ($100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) a desetinásobku ($200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$).

10.2.3.1 Vliv ammonium pyrrolidindithiokarbamidátu (APDC)

Jak je patrné z obr. č. 42 retence je výrazně vyšší při pH 8 i v přítomnosti Zephyraminu ($5\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Ve variantě, kde nedochází k použití tensidu při kondicionaci, je nejvyšší retence 85 % při využití vyššího pH a vyšší koncentrace APDC ($200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$). K poklesu retence o 15 % dojde pro vyšší pH, ale nižší koncentrace APDC ($100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$). Retence dále klesá při pH 6, kde dochází k poklesu retence na 63 % v případě koncentrace APDC $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a na 55 % v případě koncentrace APDC $100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Při využití roztoku tensidu dojde k celkovému poklesu retence u všech sledovaných variant. Pouze varianta využívající pH 8 a koncentraci APDC $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ zaznamenala nárůst retence přibližně o 3 %.



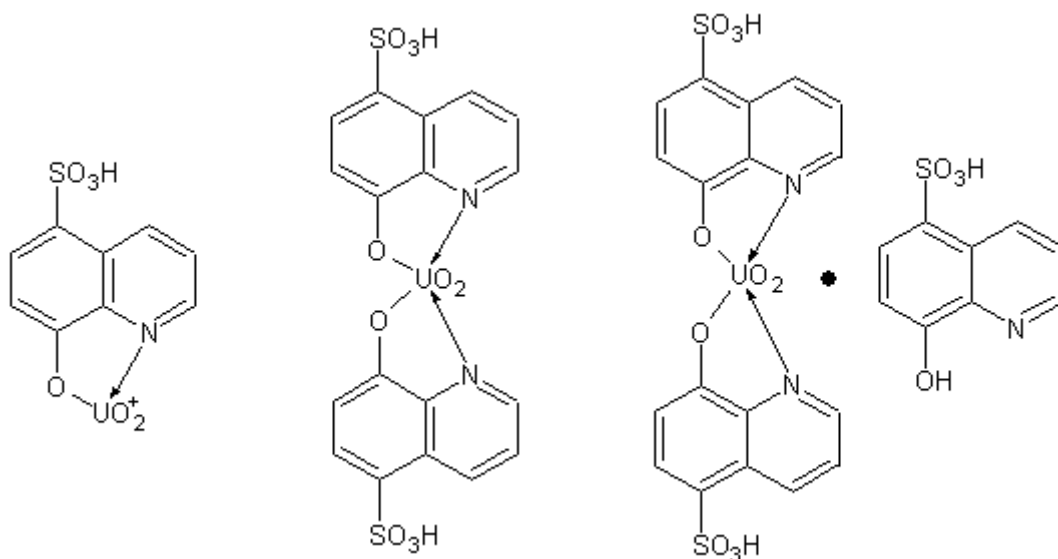
Obr. č. 41. Předpokládané struktury komplexů UO_2^{2+} s APDC.



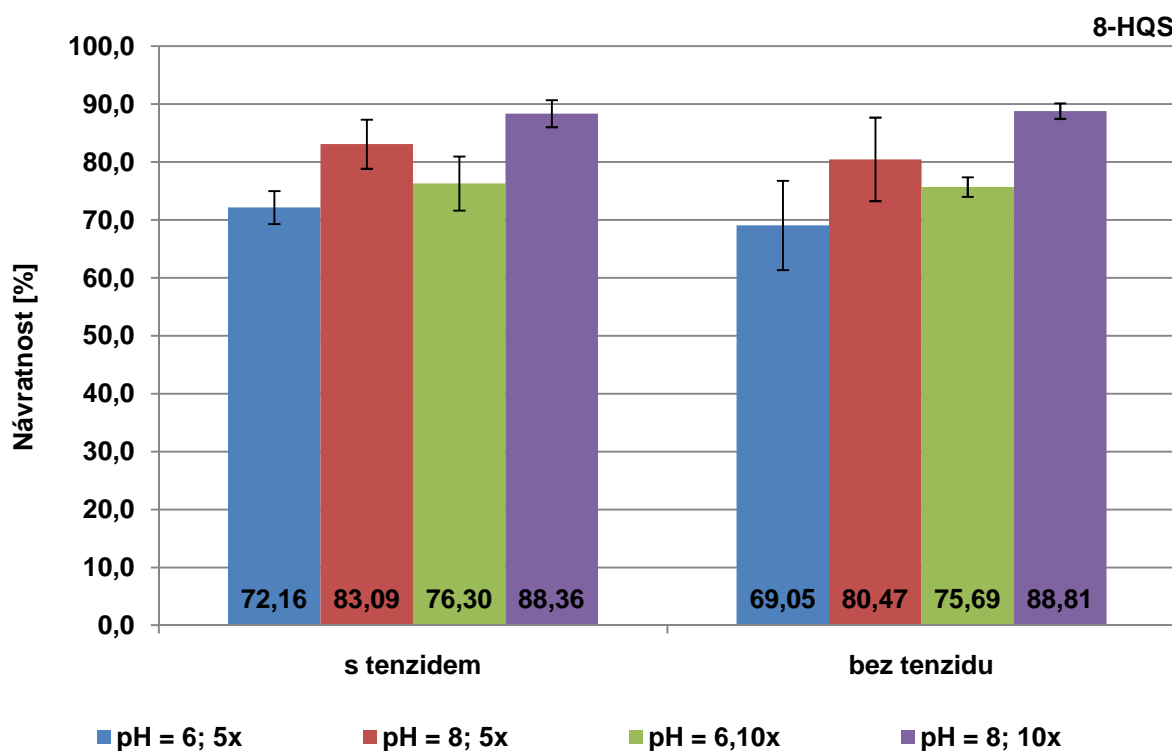
Obr. č. 42. Vliv hmotnostního nadbytku APDC na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml etanolu, 10 ml deionizované vody při pH 6 nebo 8, 10 ml roztoku Zephyraminu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, druhá varianta bez použití tenzidu pH 6 nebo 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ APDC nebo v druhé variantě $200 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ APDC v 50 ml pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml směsi etanol:aceton v poměru 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

10.2.3.2 Vliv 8-hydroxychinolin-5-sulfonové kyseliny (8-HQS)

Sorpce s použitím 8-HQS je na obr. č. 44. I zde dochází k významně lepší retenci u pH 8, a to jak s použitím Zephyraminu ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) při kondicionaci, tak i bez něho. Nejlepší retence je dosaženo při použití roztoku 8-HQS o koncentraci $200 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. V tomto případě se dosahuje retence přibližně 88-89 %. Při použití nižší koncentrace 8-HQS ($100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) dochází k poklesu retence o 7-10 %. Při pH 6 dochází k výraznému poklesu retence přibližně na 76 % v přítomnosti 8-HQS o koncentraci $200 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, bez ohledu na přítomnost či nepřítomnost tenzidu. V přítomnosti nižší koncentrace 8-HQS ($100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) až na hodnotu 72 % s využitím Zephyraminu a 69 % bez jeho použití.



Obr. č. 43. Předpokládané struktury komplexu UO_2^{2+} s 8-HQS.

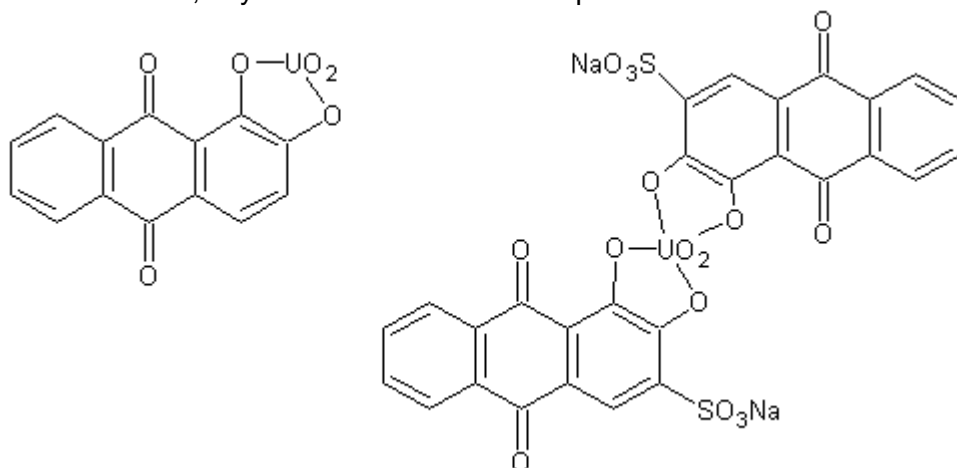


Obr. č. 44. Vliv hmotnostního nadbytku 8-HQS na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml etanolu, 10 ml deionizované vody při pH 6 nebo 8, 10 ml roztoku Zephyraminu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ druhá varianta bez použití tenzidu pH 6 nebo 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 8-HQS nebo v druhé variantě $200 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 8-HQS v 50 ml pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml směsi etanol:aceton v poměru 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

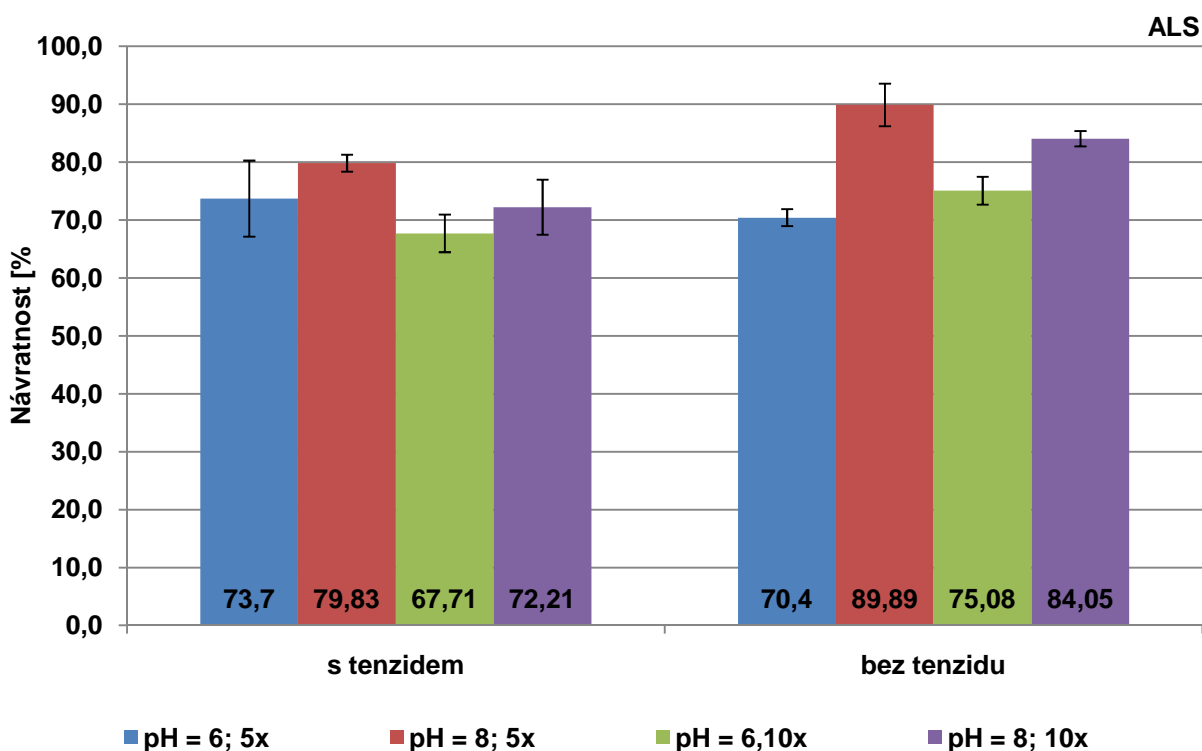
10.2.3.3 Vliv sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfové kyseliny (ALS)

Na obr. č. 46 jsou zobrazeny stejné varianty sorpcí pouze při použití organického činidla ALS. Nejlepší retence bylo opět dosaženo při použití pH 8, na rozdíl od dvou předešlých činidel došlo k zvýšení retence s využitím nižší koncentrace ALS ($100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$). Bez použití

tenzidu dosahovala retence 90 %. Stejná varianta pouze s vyšší koncentrací ALS (200 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) dosahovala retence 84 %. Varianty bez použití tenzidu a s využitím nižšího pH (6) vykazovaly nižší retence, a to v případě nižší koncentrace ALS 70 %, a v případě vyšší koncentrace ALS 75 %. Varianty, u kterých byl použit tenzid při kondicionaci, vykazovaly nižší retence než jejich varianty bez použití tenzidu, nastala pouze jedna výjimka, a to při pH 6 a nižší koncentraci ALS, kdy došlo k nárůstu retence přibližně o 3 %.



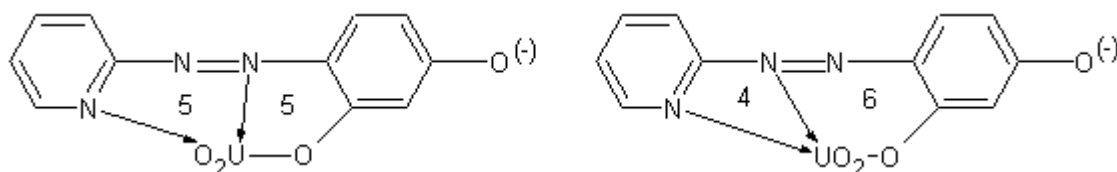
Obr. č. 45. Předpokládané struktury komplexu UO_2^{2+} s ALS



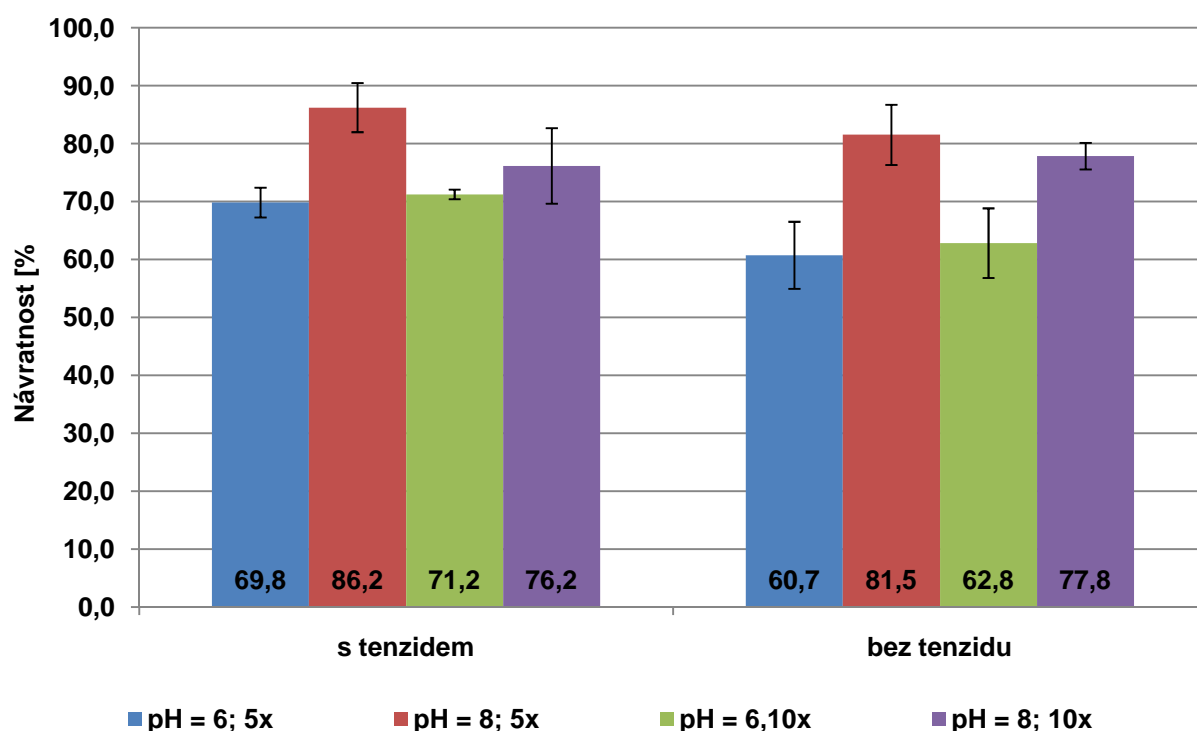
Obr. č. 46. Vliv hmotnostního nadbytku ALS na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml etanolu, 10 ml deionizované vody upravené na pH 6 nebo 8, 10 ml roztoku Zephyraminu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ druhá varianta bez použití tenzidu pH 6 nebo 8; Sorpce: 20 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a 100 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ALS nebo v druhé variantě 200 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ALS v 50 ml pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml směsi etanol:aceton v poměru 1:1 v prostředí 1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl.

10.2.3.4 Vliv 4-(2-pyridylazo)resorcinolu (PAR)

Jako poslední organické činidlo byl otestován PAR (viz obr. č. 48), i u tohoto činidla dochází k výrazně lepší retenci při pH 8. Při testování vhodného nadbytku činidla bylo zjištěno, že přítomnost desetinásobného hmotnostního nadbytku při pH 8 zvyšuje účinnost retence na 76 % v přítomnosti Zephyraminu ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) a 79 % v jeho nepřítomnosti. Nejlepších výsledků je dosaženo při použití pětinasobného hmotnostního nadbytku činidla při pH 8, kdy je dosaženo 86% retence bez přítomnosti Zephyraminu a 82% účinnosti sorpce při jeho použití.



Obr. č. 47. Předpokládané struktury komplexu UO_2^{2+} s PARem

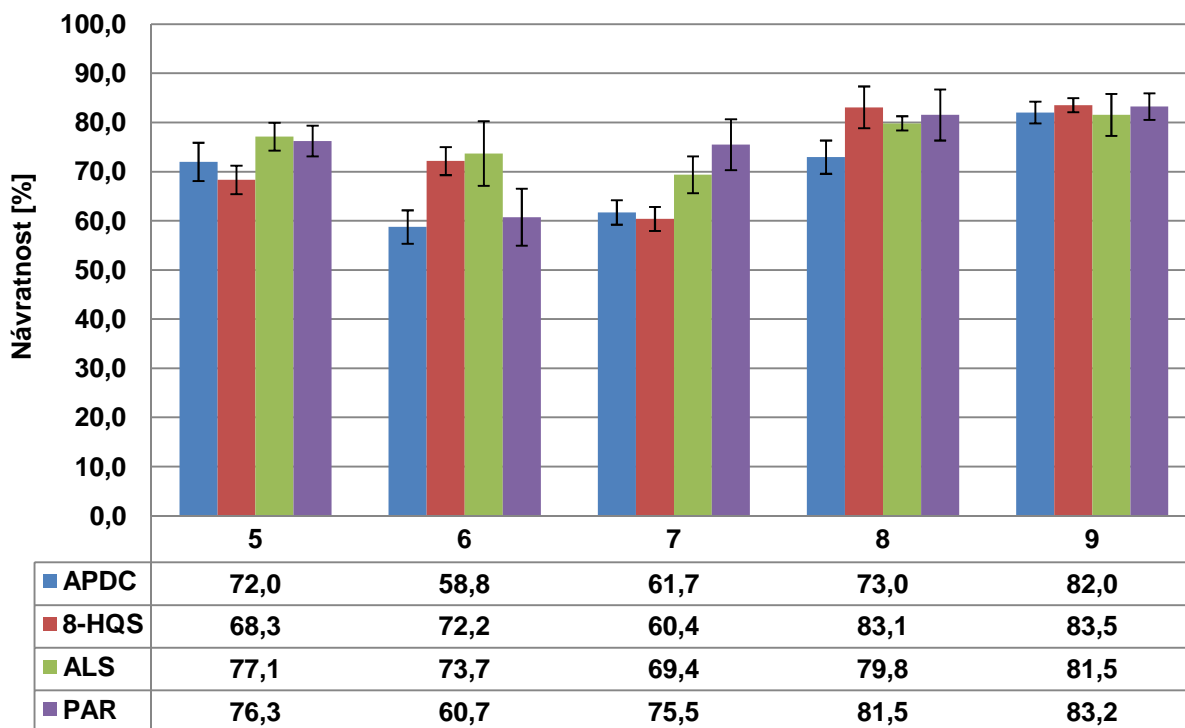


Obr. č. 48. Vliv hmotnostního nadbytku PARu na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml etanolu, 10 ml deionizované vody upravené na pH 6 nebo 8, 10 ml roztoku Zephyraminu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ druhá varianta bez použití tenzidu pH 6 nebo 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR nebo v druhé variantě $200 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml směsi etanol:aceton v poměru 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

10.2.3.5 Souhrn vlivu organických činidel na účinnost sorpce

Pro ověření vhodně zvolené hodnoty pH byla připravena pH křivka pro každé organické činidlo v rozsahu pH 5 – 9. S rostoucím pH dochází i k růstu retence uranu (VI), nejvyšších hodnot je dosaženo pro pH 8 a 9, rozdíl mezi pH 8 a 9 je však téměř zanedbatelný u všech činidel s výjimkou APDC, kde u pH 9 dochází k nárůstu o 9 %. Bylo ověřeno, že retence

uranu (VI) při využití Zephyraminu ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) a podmínek popsanych v popisu obr. č. 49 dosahuje u činidel 8-HQS, ALS, PAR přibližně hodnoty 80 %. Nárůst retence mezi pH 8 a 9 je v rozsahu 0,5-2 % což odpovídá spíše směrodatným odchylkám vzniklým při měření.



Obr. č. 49. Vliv pH na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml etanolu, 10 ml deionizované vody upravené na pH 5-9, 10 roztoku Zephyraminu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ o pH 5-9; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ činidla (APDC, 8-HQS, ALS, PAR) v 50 ml pH 5-9; Eluce: 10 ml směsi etanol:aceton v poměru 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

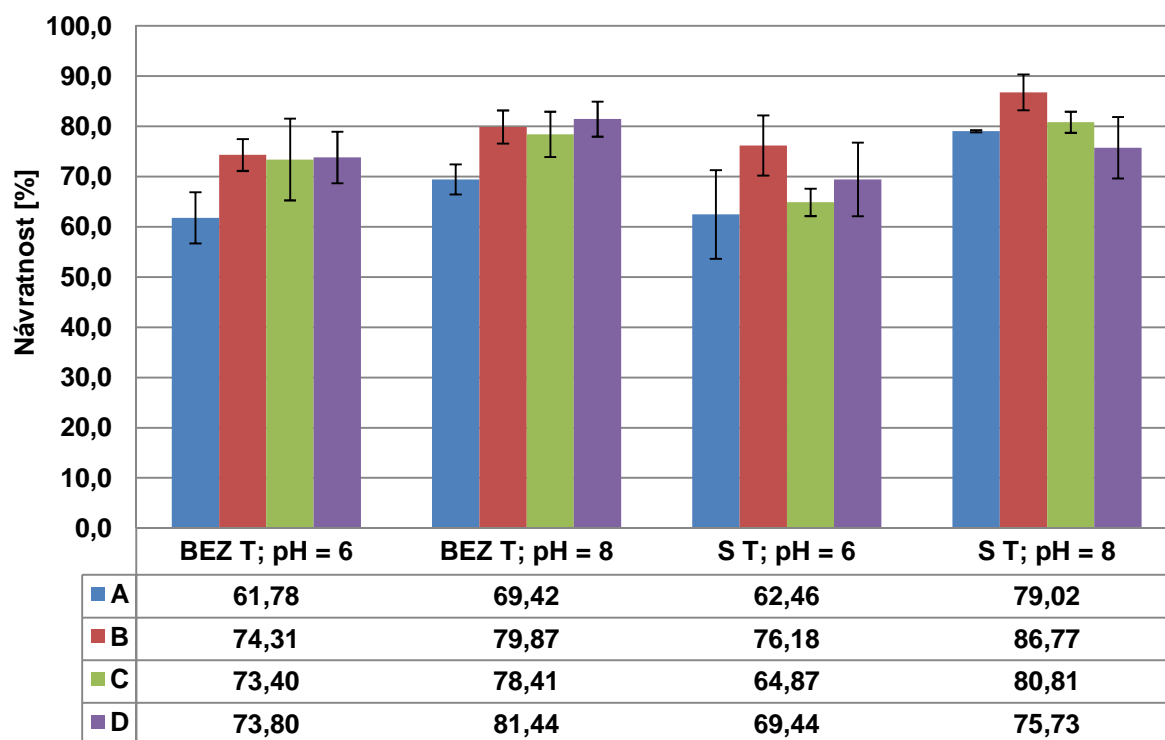
10.2.4 Volba eluční směsi

Pro eluci byla vždy využita směs organického rozpouštědla (aceton, etanol) a minerální kyseliny (HCl, HNO_3). Z předešlých výsledků vyplývá, že použití HNO_3 se komplikuje především z důvodů její interakce s tenzidem použitým při kondicionaci. Z těchto důvodů byly otestovány různé poměry acetonu a etanolu v prostředí HCl. Koncentrace kyseliny v eluční směsi byla v rozmezí 0 až $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, vyšší koncentrace kyseliny nebyla testována z důvodu následné analýzy vzorku pomocí ICP-MS, kde doporučená maximální koncentrace kyselin ve vzorku pro rutinní měření je 5 %. Koncentrace kyseliny (HCl, HNO_3), která ještě neovlivňuje intenzitu signálu ICP-MS je 4 %. Použité eluční směsi:

- A) Směs acetonu a etanolu v poměru 1:1 v prostředí $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl
- B) Směs acetonu a etanolu v poměru 1:1 v prostředí $1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl
- C) Směs acetonu a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl v poměru 1:1
- D) Směs etanolu a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl v poměru 1:1

Za předpokladu podmínek popsanych pod obr. č. 50 je maximální retence pro pH 8 jak v případě použití Zephyraminu ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), tak bez něho v rozsahu 80-85 %. Nejlepší eluční směs byla směs acetonu a etanolu v poměru 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl, která dosahovala dobrých výsledků jak s použitím Zephyraminu ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 80 %, tak i bez

něho 87 %. Velmi dobrou variantou bez využití Zephyraminu je směs etanolu a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl ve vzájemném poměru 1:1, která dosahovala účinnosti eluce 81 %. Směs C vykazovala dobré eluční vlastnosti jak při využití Zephyraminu (81 %) tak i bez něho (78 %). Bylo prokázáno, že pro kvantitativní eluci je dostatečný objem 5 ml eluční směsi, tento objem byl ale zdvojnásoben dle doporučení výrobce kolonek (Phenomenex).



Obr. č. 50. Vliv eluční směsi na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml etanolu, 10 ml deionizované vody upravené na pH 6 nebo 8 v případě variant s tenzidem ještě 10 ml roztoku Zephyraminu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ při pH 6 nebo 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PARu v 50 ml pH 6 nebo 8; Eluce: provedena směsí A, B, C a D, které byly popsány v textu výše. BEZ T -kondicionace neobsahovala tenzid; S T- kondicionace obsahovala tenzid.

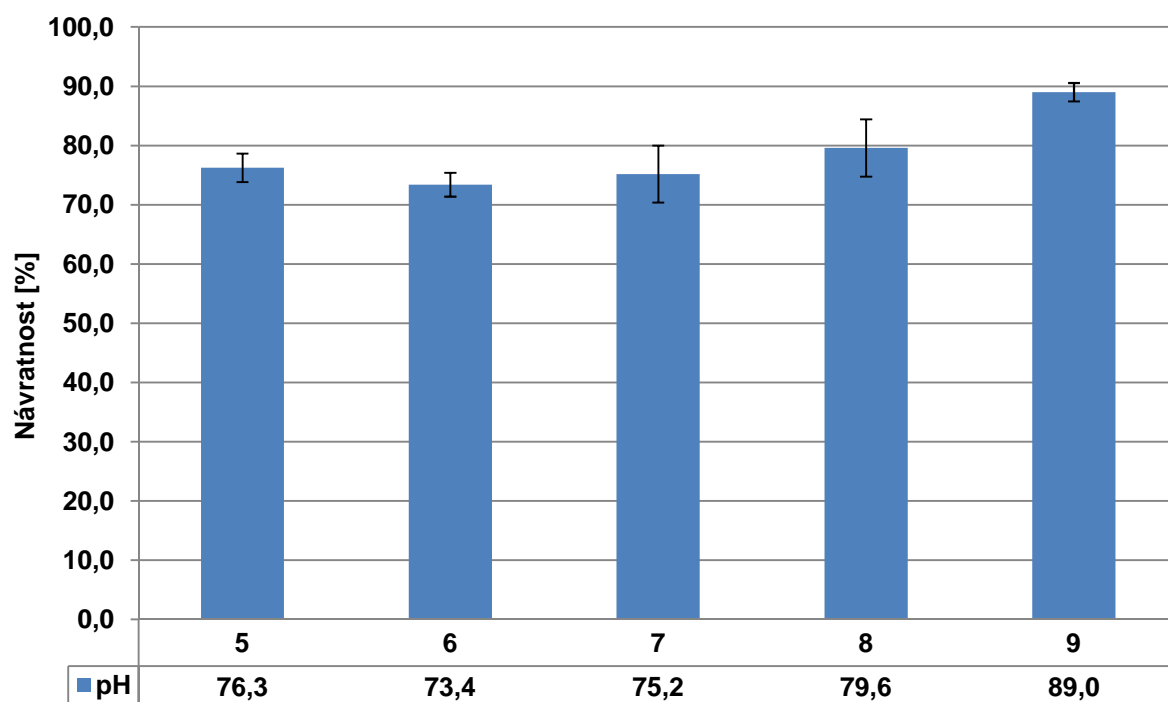
10.2.5 Optimální podmínky sorpce uranu pro Silikagel-C18

Po optimalizaci všech čtyř parametrů (vliv pH, tenzidu, organických činidel a eluční směsi) mohly být sestaveny optimální podmínky pro sorpci uranu (VI) na nepolární sorbent typu Silikagel-C18. Nejvhodnější postup pro kondicionaci je 10 ml etanolu, 10 ml deionizované vody upravené na příslušné pH, 10 ml roztoku tenzidu Zephyraminu o koncentraci $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ taktéž upraveného na příslušné pH. Pro samotnou sorpci je optimální roztok uranu (VI) s pětinasobným hmotnostním nadbytkem organického činidla (ALS). K následnému propláchnutí kolony bylo použito 20 ml deionizované vody. Nejefektivnější eluční směs byla směs acetonu a etanolu v poměru 1:1 v přítomnosti $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl. Organická rozpouštědla ruší stanovení pomocí ICP-MS, proto bylo 10 ml eluátu odpařeno na teflonových miskách pod infračervenou lampou až na zbytkový objem asi 1 ml, který byl poté převeden do odměrné baňky a doplněn na objem 10 ml deionizovanou vodou. Každý vzorek ve všech předešlých i následujících měření byl připraven čtyřikrát, a to pro jeho statistické zpracování.

10.3 Optimalizace sorpčního postupu na Silikagelu-C8

10.3.1 Vliv pH na účinnost sorpce

Z obr. č. 51 je patrné, že k nejvyšší účinnosti sorpce dochází mezi hodnotami pH 8 a 9, kde byla účinnost sorpce uranu (VI) 80-90 %. Sorpce probíhala za standardních podmínek popsanych v popisu obrázku. Organické činidlo (sodná sůl 1,2-dihydroxyantrachinonu-3-sulfonové kyseliny) muselo být použito pro eliminaci vlivu promývací vody po sorpci, aby nedocházelo k částečné desorpci uranu (VI) ze sorbentu a tím vzniku nekonzistentních výsledků.



Obr. č. 51. Vliv pH na účinnost sorpce uranu pro Silikagel-C8. Kondicionace: 10 ml etanolu pak 10 ml deionizované vody upravené na příslušné pH (5-9), 10 ml roztoku Zephyraminu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ při pH 5-9; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ALS v 50 ml o pH 5-9; Eluce: 10 ml směsi etanolu a acetonu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

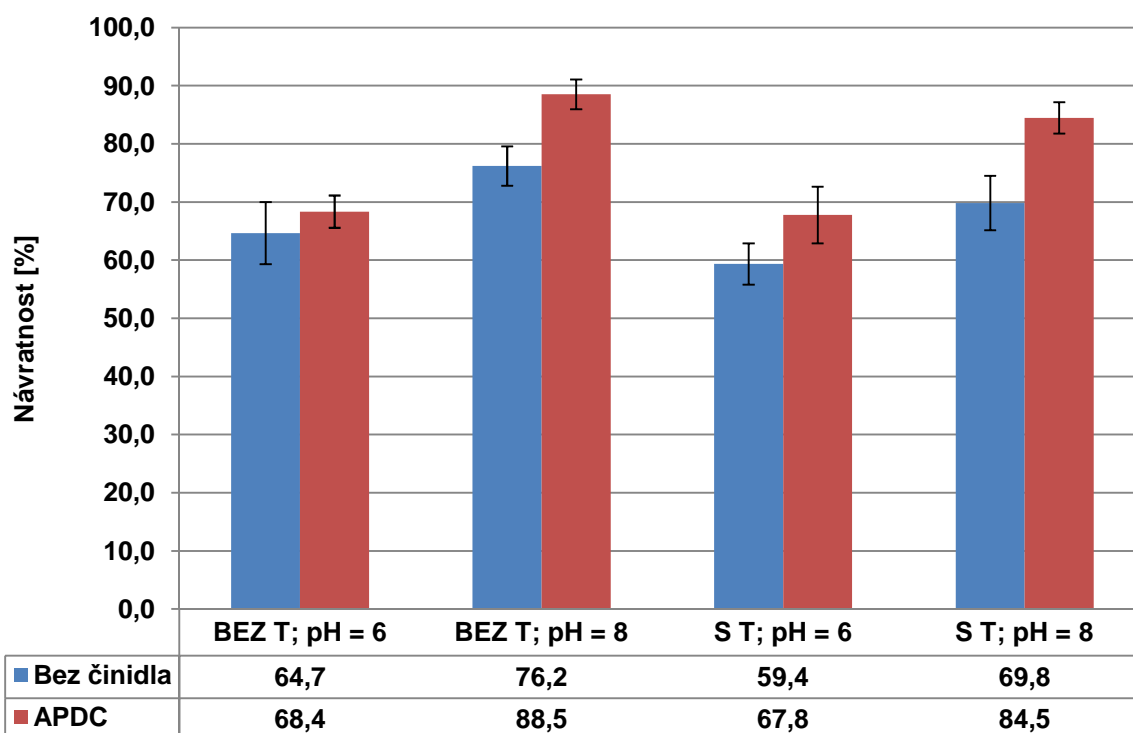
10.3.2 Vliv tenzidů a organických činidel na účinnost sorpce

Obr. č. 52 až 55 porovnávají vliv jednotlivých organických činidel a kationového tenzidu Zephyraminu na návratnost sorpce. V jednotlivých obrázcích je vždy porovnávána návratnost sorpce pro systém s použitím organického činidla a pro systém neobsahující organické činidlo, dále je kladen důraz na porovnání systémů s obsahem a bez obsahu tenzidu. Měření bylo prováděno pro dvě hodnoty pH 6 a 8.

10.3.2.1 Vliv ammonium pyrrolydindithiokarbamidátu (APDC)

Na obr. č. 52 byly porovnány všechny varianty: s využitím a bez využití APDC, s využitím a bez využití Zephyraminu a pro dvě hodnoty pH 6 a 8. Z obrázku je patrné, že účinnější jsou varianty sorpce při pH 8 s použitím APDC jak v přítomnosti či nepřítomnosti tenzidu. Za takto zvolených podmínek dosahuje účinnosti retence uranu (VI) 85 % což je nárůst asi o 5 %

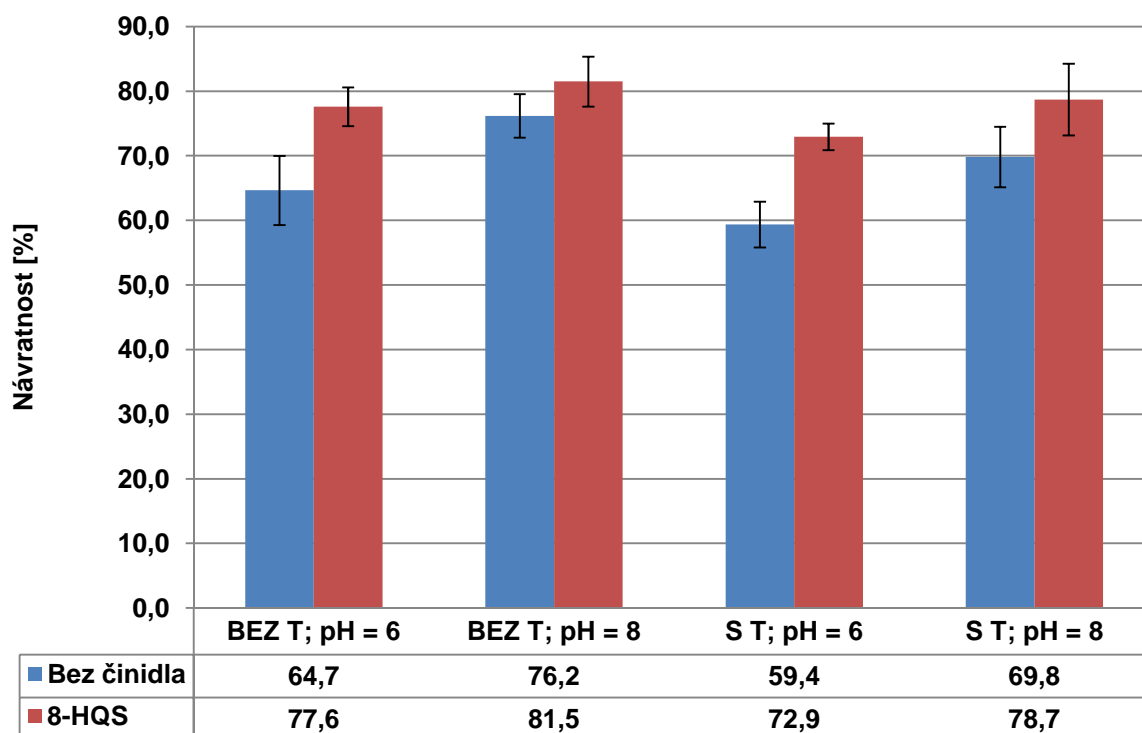
oproti systému neosahující APDC. Ještě vyšší účinnosti je dosaženo v přítomnosti APDC (89 %) s nárůstem o 13 % oproti stejné variantě bez APDC.



Obr. č. 52. Vliv APDC a Zephyraminu na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml etanolu pak 10 ml deionizované vody upravené na příslušné pH (6 nebo 8), případně 10 ml roztoku Zephyraminu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ o pH 6 nebo 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a případně $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ APDC v 50 ml o příslušném pH (6 nebo 8); Eluce: 10 ml směsi etanolu a acetonu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

10.3.2.2 Vliv 8-hydroxychinolín-5-sulfonové kyseliny (8-HQS)

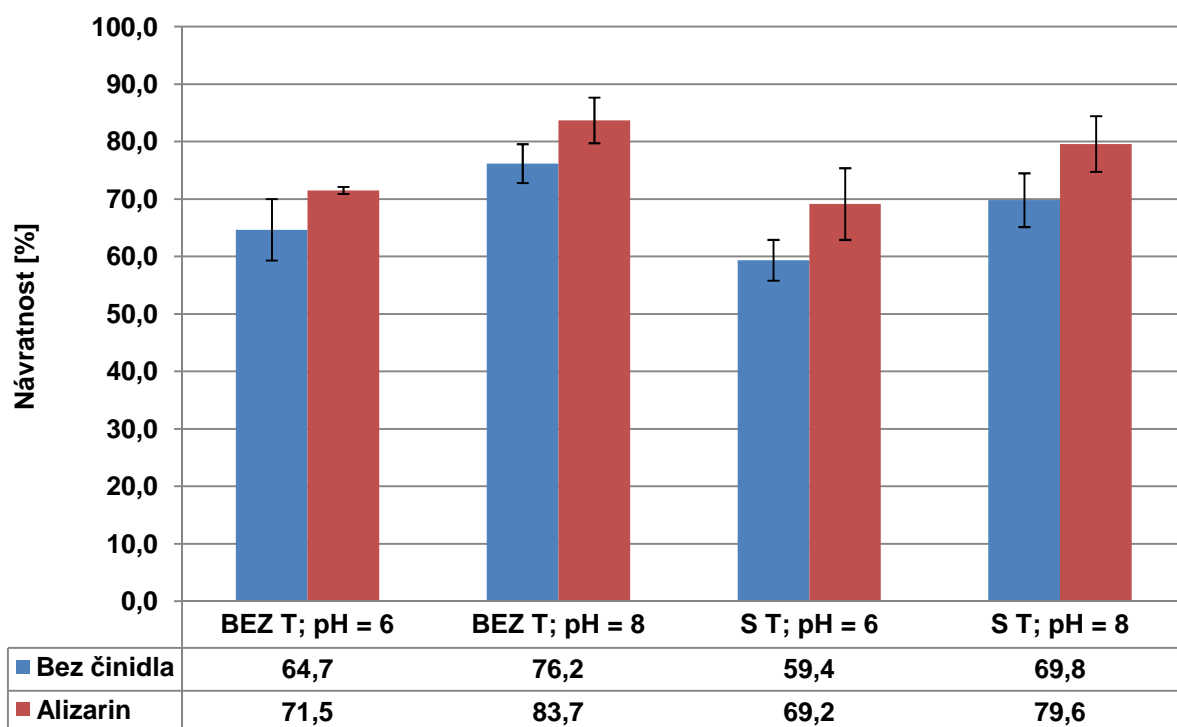
Na obr. č. 53 jsou uvedeny stejné varianty sorpcí při použití 8-HQS. Nejlepší retence bylo opět dosaženo při pH 8, ale na rozdíl od předešlého činidla nedošlo k tak výraznému zvýšení retence při použití organického činidla. Ve variantě využívající 8-HQS a Zephyramin došlo k nárůstu retence o 9 %. V obdobné variantě bez použití tenzidu se retence zvýšila jen o 6 %.



Obr. č. 53. Vliv 8-HQS a Zephyraminu na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml etanolu pak 10 ml deionizované vody upravené na příslušné pH (6 nebo 8), případně 10 ml roztoku Zephyraminu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ o pH 6 nebo 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a případně $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 8-HQS v 50 ml o příslušném pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml směsi etanolu a acetonu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

10.3.2.3 Vliv sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny (ALS)

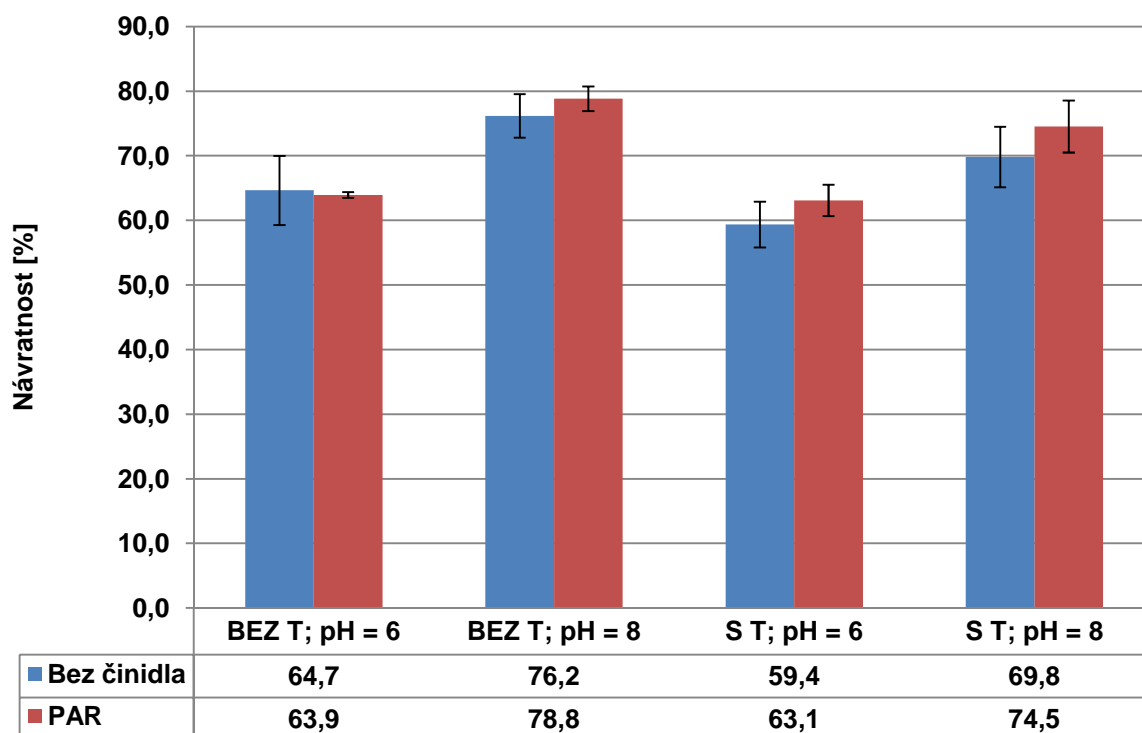
Obr. č. 54 porovnává vliv ALS a Zephyraminu na návratnost sorpce, a to při dvou hodnotách pH 6 a 8. Je patrné, že systémy, které byly sorbovány při pH 8 vykazují vyšší hodnoty účinnosti sorpce, a to až o 10 %. V přítomnosti ALS je dosaženo rozdílu sorpce 10 % ve variantě využívající pH 6 a přítomnost Zephyraminu. Jako optimální se jeví systém obsahující ALS ve variantě s využitím Zephyraminu, tak bez něho, při pH 8. Takto nastavený systém, vykazuje návratnost sorpce 84 % pro variantu bez tenzidu a 80 % pro variantu s tenzidem.



Obr. č. 54. Vliv ALS a Zephyraminu na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml etanolu pak 10 ml deionizované vody při pH 6 nebo 8, případně 10 ml roztoku Zephyraminu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pH 6 nebo 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a případně $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 8-HQS v 50 ml o pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml směsi etanolu a acetonu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

10.3.2.4 Vliv 4-(2-pyridylazo)resorcinolu (PAR)

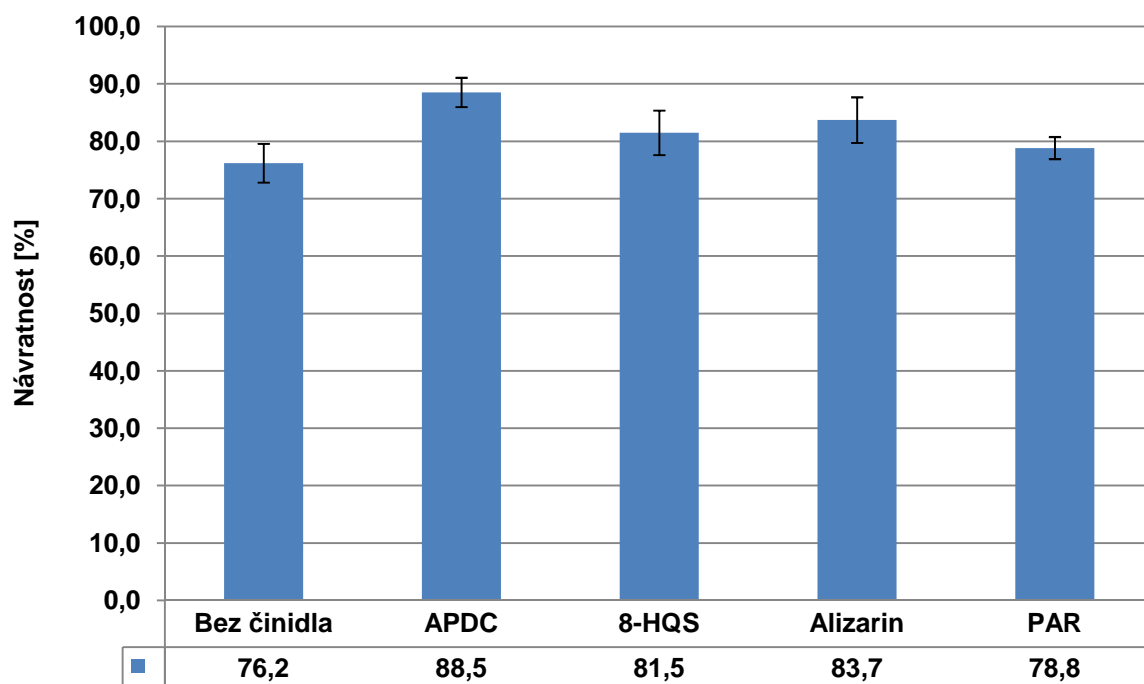
Nárůst retence sorpce s použitím PARu není tak vysoký jako u předešlých činidel. Nejlepších výsledků je dosaženo pro roztoky, které neobsahují Zephyramin, při pH 8 (79 %), ale nárůst retence proti stejnému systému bez použití PARu je zanedbatelný (2 %). K vyššímu růstu retence bez a s použitím PARu dochází u systému obsahující Zephyramin a je pozorován při pH 8 (75 %). Sorpce při pH 6 nevykazují dostatečnou retenci uranu (VI), nárůst při použití PARu je zanedbatelný.



Obr. č. 55. Vliv PARu a Zephyraminu na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml etanolu pak 10 ml deionizované vody upravené na pH 6 nebo 8, případně 10 ml roztoku Zephyraminu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pH 6 nebo 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a případně $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PARu v 50 ml pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml směsi etanolu a acetonu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

10.3.2.5 Souhrn vlivu organických činidel na účinnost sorpce

Porovnání jednotlivých organických činidel je na obr. č. 56. Všechna použitá organická činidla byla použita v pětinasobném hmotnostním nadbytku vůči koncentraci uranu (VI) $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Bylo prokázáno, že přítomnost činidel zvyšuje návratnost sorpce uranu (VI) přibližně o 3-6 % v případě 8-HQS, ALS a PARu a nejvyšší nárůst retence na 89 % byl způsoben přidavkem $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ APDC.

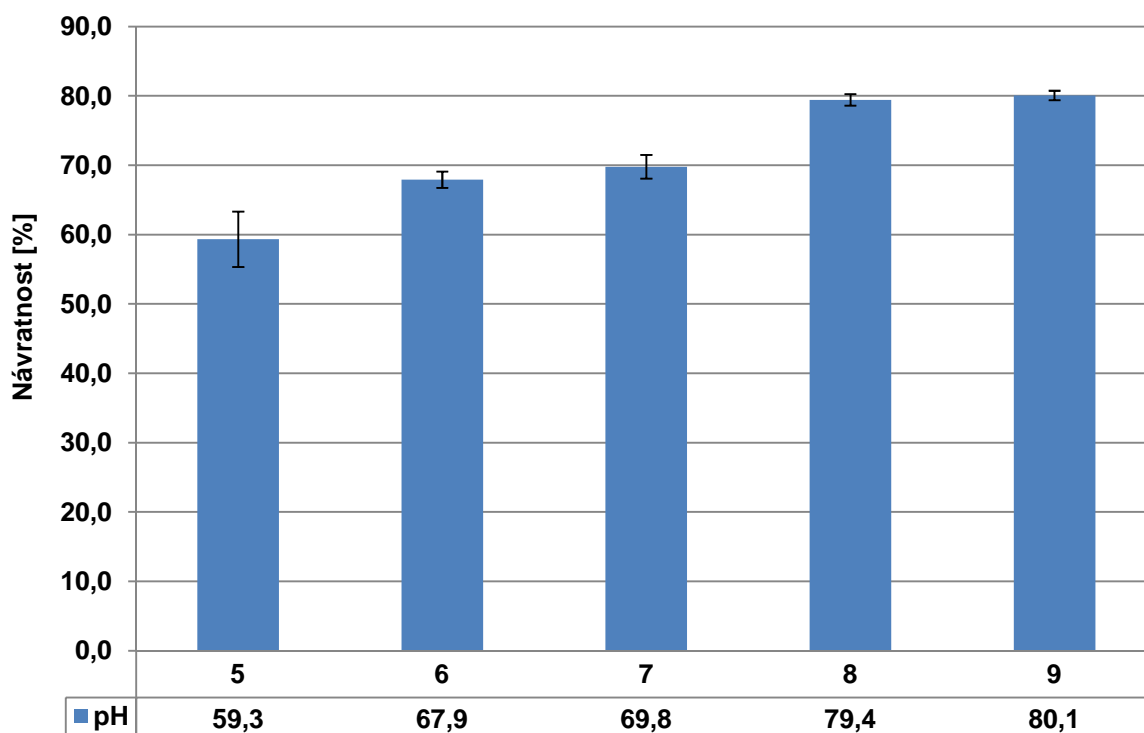


Obr. č. 56. Vliv organických činidel na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml etanolu pak 10 ml deionizované vody o pH 8; Sorpce: 20 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a 100 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ příslušného organického činidla v 50 ml pH 8; Eluce: 10 ml směsi etanolu a acetonu 1:1 v prostředí 1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl.

10.4 Optimalizace sorpčního postupu na Silikagelu-Fenyl

10.4.1 Vliv pH na účinnost sorpce

K nejvyššímu nárůstu retence dochází v rozmezí pH 7 až 8, kde dosahuje retence uranu (VI) 80 %. Následný nárůst u pH 9 je již v rámci statistické chyby zanedbatelný (viz obr. č. 57).



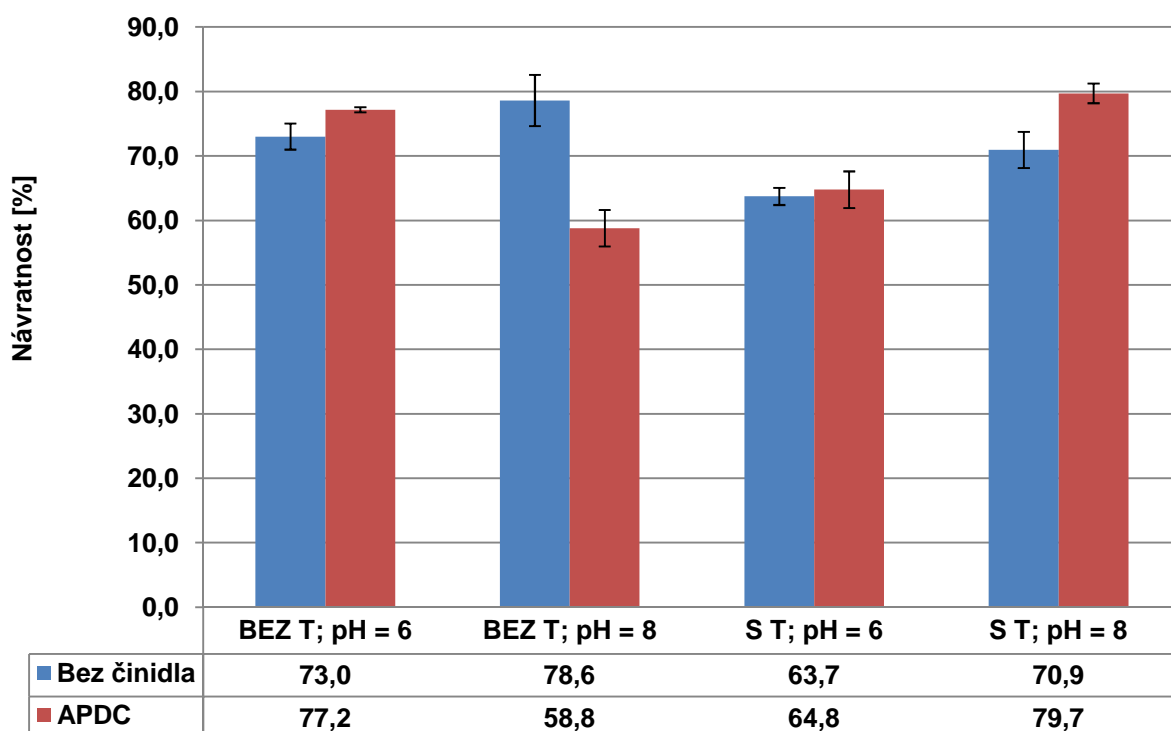
Obr. č. 57. Vliv pH na účinnost sorpce uranu pro Silikagelu-Fenyl. Kondicionace: 10 ml etanolu pak 10 ml deionizované vody upravené na pH 5-9, 10 ml roztoku Zephyraminu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pH 5-9; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ALS v 50 ml o pH 5-9; Eluce: 10 ml směsi etanolu a acetonu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

10.4.2 Vliv organických činidel a tenzidu na účinnost sorpce

Vliv jednotlivých organických činidel (APDC, 8-HQS, Alizarin S a PAR) a kationového tenzidu Zephyraminu na návratnost sorpce byl pozorován viz obr. č. 58 - 61. Na jednotlivých obrázcích je vždy porovnávána návratnost sorpce pro systém s použitím organického činidla a pro systém neobsahující organické činidlo, s obsahem, popřípadě bez obsahu tenzidu. Veškeré měření bylo prováděno pro dvě hodnoty pH, a to 6 a 8. Podrobné informace k příslušným sorpcím jsou obsaženy v popisu příslušného obrázku.

10.4.2.1 Vliv ammonium pyrrolidindithiokarbamidátu (APDC)

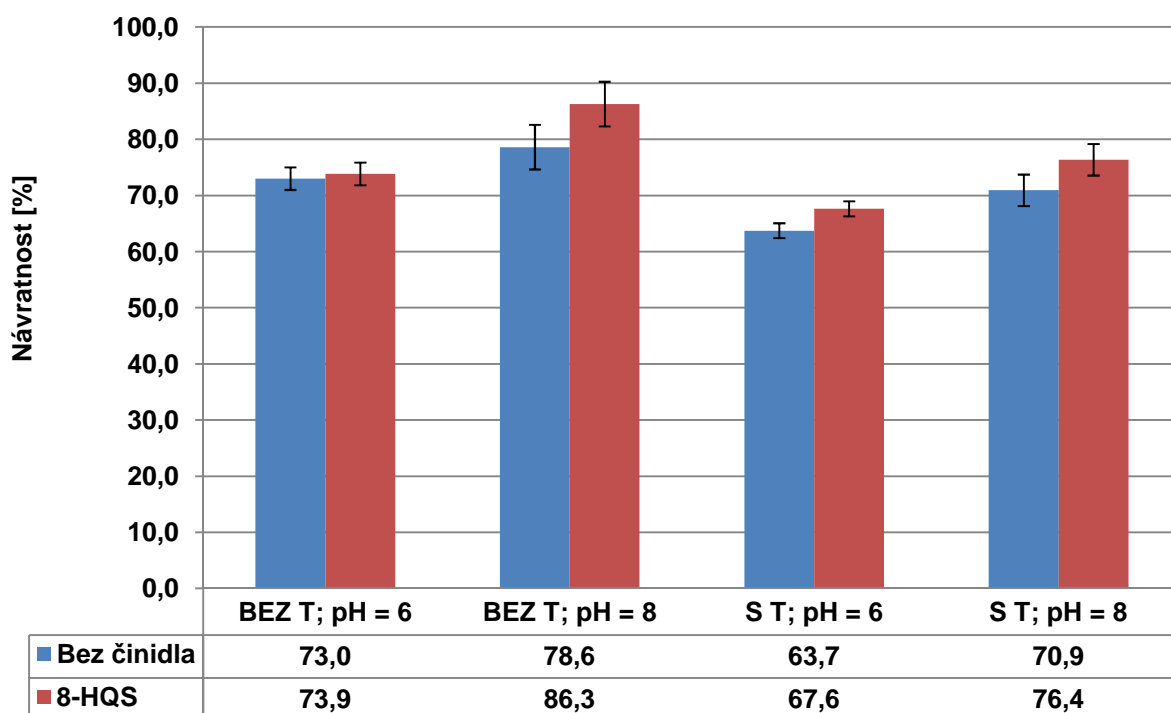
APDC nedokázal zvýšit účinnosti retence viz obr. č. 58. U systému sorbovaného při pH 8 bez přítomnosti Zephyraminu dokonce přidavek APDC snížil celkovou retenci na 59 %, což je pokles o 20 %. Sorpce při pH 6 v přítomnosti, i bez přítomnosti Zephyraminu, nevykazovaly velký nárůst celkové retence uranu (VI), u varianty s přidavkem APDC a Zephyraminu pouze o 1 % a bez tenzidu o 4 %. Nejvyššího nárůstu retence bylo dosaženo u systému se Zephyraminem i APDC při pH 8 (retenci uranu (VI) 80 %), což je nárůst 9 % proti stejnému systému bez použití APDC.



Obr. č. 58. Vliv APDC a Zephyraminu na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml etanolu pak 10 ml deionizované vody pH 6 nebo 8, případně 10 ml roztoku Zephyraminu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pH 6 nebo 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a případně $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ APDC v 50 ml pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml směsi etanolu a acetonu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

10.4.2.2 Vliv 8-hydroxychinolin-5-sulfonové kyseliny (8-HQS)

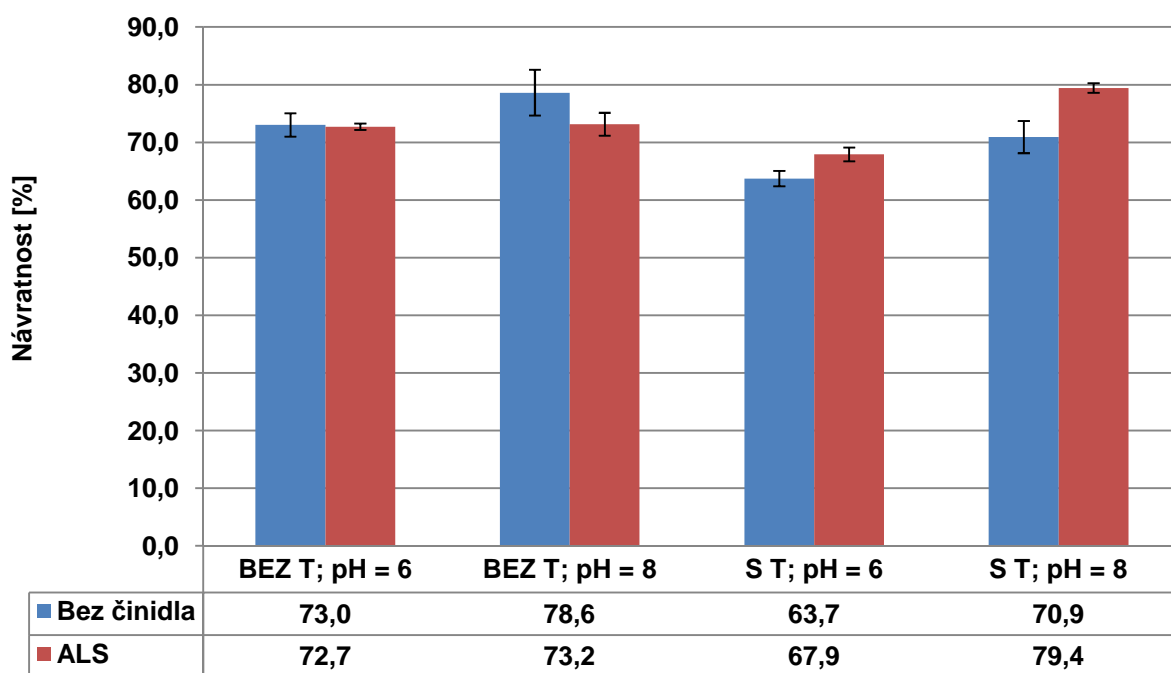
8-HQS dosahuje nejlepších výsledků pro návratnost sorpce uranu (VI) ze všech použitých organických činidel. Nejnižší retenci dává sorpce při pH 6, v přítomnosti Zephyraminu (68 %), nárůst po přidání 8-HQS je pouze 4 %. Podobných výsledků je dosaženo pro sorpci při pH 6 bez obsahu Zephyraminu, kde je dosaženo celkové retence uranu 74 %, ale bez prokazatelného pozitivního vlivu 8-HQS a při pH 8 ovšem s přítomností Zephyraminu (76 % s nárůstem retence o 4 % oproti variantě bez 8-HQS). Nejlepších výsledků je dosaženo u sorpce při pH 8, bez přidavku tenzidu s celkovou retencí 79 % bez použití 8-HQS a 86 % s použitím 8-HQS.



Obr. č. 59. Vliv 8-HQS a Zephyraminu na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml etanolu pak 10 ml deionizované vody pH 6 nebo 8, případně 10 ml roztoku Zephyraminu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pH 6 nebo 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a případně $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 8-HQS v 50 ml pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml směsi etanolu a acetonu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

10.4.2.3 Vliv sodné soli 1, 2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny (ALS)

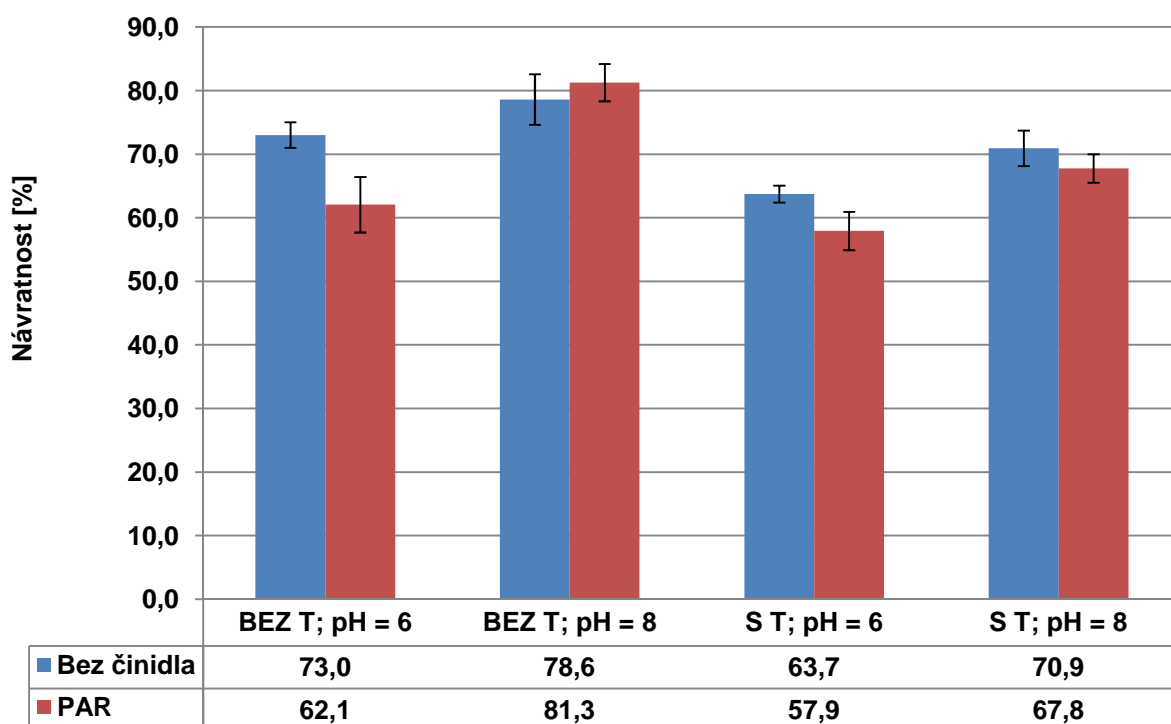
Z obr. č. 60 je patrné, že přídavek ALS snižuje celkovou retenci uranu (VI). Při současném využití Zephyraminu se účinnost retence uranu (VI) zvyšuje jen o 4 % při pH 6 a o 9 % při pH 8. I přes tento nárůst však celková retence uranu nepřesahuje 80 %.



Obr. č. 60. Vliv ALS a Zephyraminu na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml etanolu pak 10 ml deionizované vody pH 6 nebo 8, případně 10 ml roztoku Zephyraminu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pH 6 nebo 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a případně $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ Alizarinu S v 50 ml pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml směsi etanolu a acetonu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

10.4.2.4 Vliv 4-(2-pyridylazo)resorcinolu (PAR)

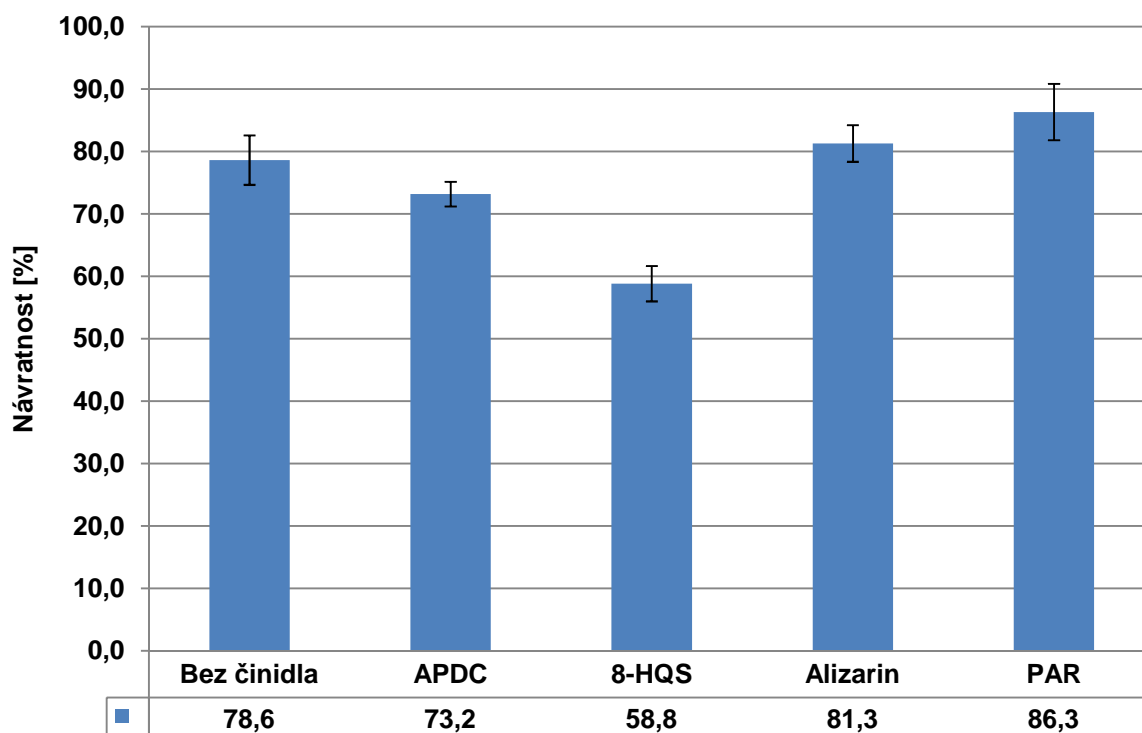
Po přidání PARu dochází ke snížení celkové retence uranu (VI) bez ohledu na pH použitého při sorpci. Poklesu retence nedokázala zamezit ani přítomnost Zephyraminu. Nejvyšší retence (81 %) je při pH 8, v nepřítomnosti Zephyraminu. Nárůst retence oproti stejnému systému bez PARu je zcela v rámci statistické chyby. Výsledky prokazují nevhodnost PARu pro tento druh sorbentu.



Obr. č. 61. Vliv PARu a Zephyraminu na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml etanolu pak 10 ml deionizované vody pH 6 nebo 8, případně 10 ml roztoku Zephyraminu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pH 6 nebo 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a případně $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PARu v 50 ml pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml směsi etanolu a acetonu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

10.4.2.5 Souhrn vlivu organických činidel na účinnost sorpce

Při porovnání stejných podmínek sorpce pH 8, koncentrace organických činidel $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, některá činidla snižovala účinnost retence uranu (VI), APDC (73 %) a 8-HQS (59 %). Naopak tomu bylo u zbylých dvou činidel, která dokázala zvýšit účinnost retence uranu (VI) o 2 %, v případě ALS a nejvyšší účinnost byla prokázána po přidání $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PARu (86 %).



Obr. č. 62. Vliv organických činidel na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml etanolu pak 10 ml deionizované vody pH 8; Sorpce: $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a $100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ příslušného organického činidla v 50 ml pH 8; Eluce: 10 ml směsi etanolu a acetonu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl.

11 Aplikace sorpčního postupu na reálné podmínky

11.1 Aplikace sorpčního postupu s využitím Silikagelu-C18

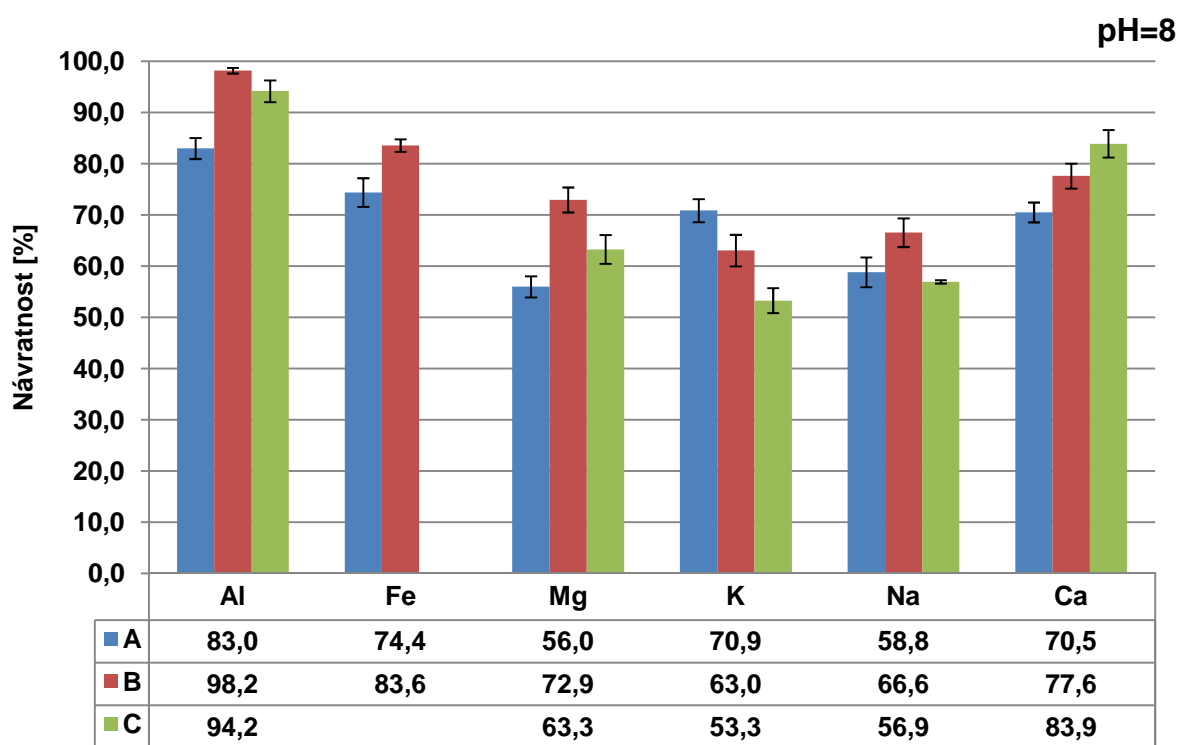
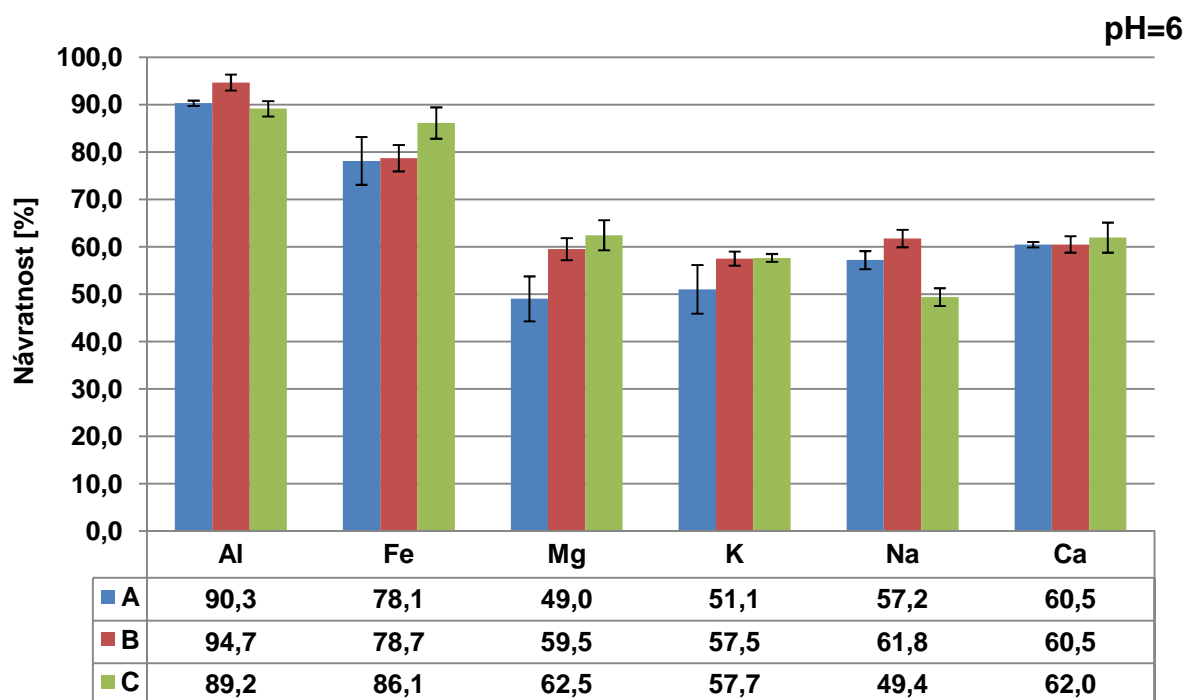
11.1.1 Vliv matričních prvků na účinnost sorpce

Pro testování vlivu matričních prvků ve vodách a použitých organických činidlech na sorpci byly vybrány následující prvky: K, Na, Ca, Mg, Al a Fe. Prvky byly rozděleny do tří kategorií, podle koncentračních hladin, ve kterých se v reálných vodách vyskytují. Do první kategorie spadá Fe a Al, u kterých byly testovány tři koncentrační hladiny 1, 10 a 100 mg·l⁻¹, do druhé kategorie patří Mg, který byl testován pro koncentrační hladiny 10, 100, 500 mg·l⁻¹. Nejvyšší koncentrační hladiny byly použity pro K, Na a Ca a to 100, 500, 1000 mg·l⁻¹. Dále byly do testovaných roztoků přidány stopové koncentrace prvků, jejichž výskyt se předpokládá ve vzorcích vod z procesu těžby uranu a také prvky, u kterých je možný vznik konkurenčních komplexů vůči uranu (VI). Jedná se o tyto prvky: Be, V, Co, Ni, Y, Pb, Th, Cd. Všechny testované prvky byly ve stejné koncentraci, jako koncentrace uranu (VI), 20 µg·l⁻¹.

Jak je patrné z obrázků č. 63 a 64 mají matriční prvky značný vliv na optimální postup sorpce, a to jak při pH 6, tak i 8. Jedinou výjimkou pro obě testované hodnoty pH je Al v testovaných koncentracích. V jeho přítomnosti dosahuje návratnost sorpce uranu 90 %. Při pH 8 a nejvyšší testované koncentraci Fe (100 mg·l⁻¹) došlo k vytvoření sraženiny ještě před samotným sorpčním procesem. U ostatních testovaných prvků docházelo ke snížení návratnosti uranu (VI) na hodnoty okolo 60 % při pH 6 a na hodnoty 60-80 % při pH 8.

Tabulka 14. Přehled koncentračních hladin matričních prvků využitých při studiu vlivu těchto prvků za optimálních sorpčních podmínek

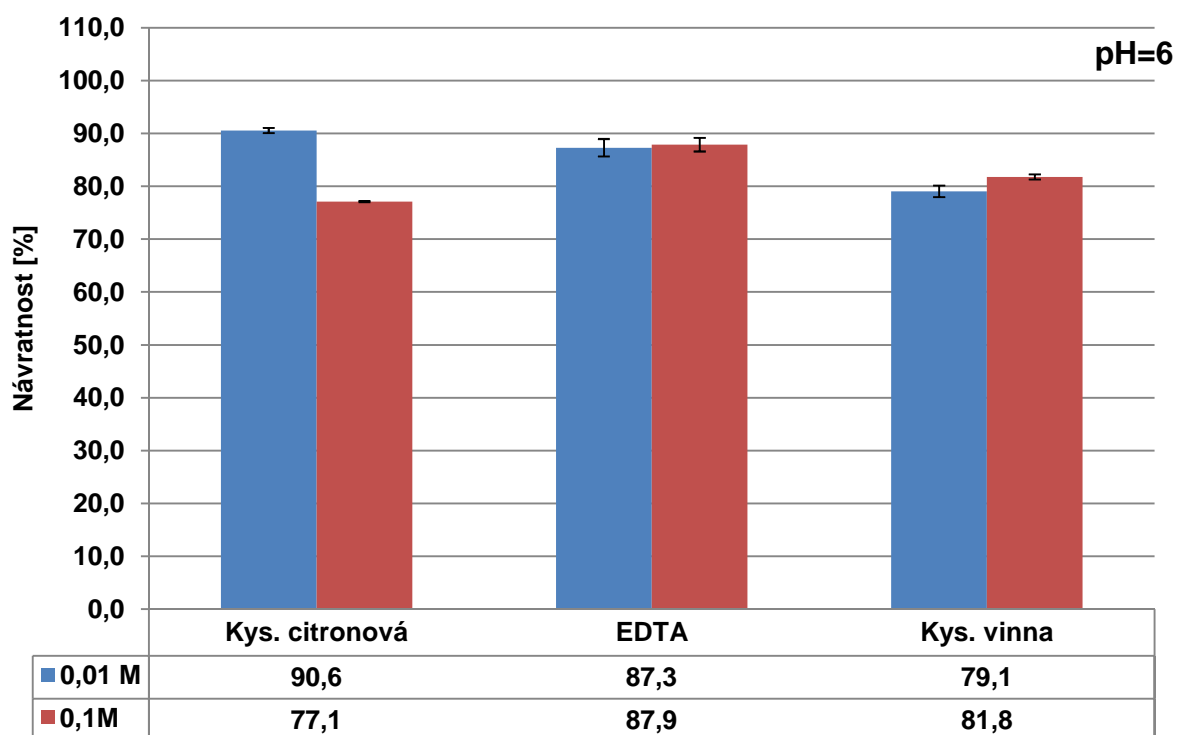
Matriční prvek	Koncentrační hladiny [mg·l ⁻¹]		
	A	B	C
Al, Fe	1	10	100
Mg	10	100	500
K, Na, Ca	100	500	1000



Obr. č. 63 a 64. Vliv matričních a stopových prvků (Be, V, Co, Ni, Y, Pb, Th, Cd) na účinnost sorpce uranu. Jednotlivé koncentrační hladiny pro skupiny matričních prvků A, B a C byly rozepsány viz tab. 14, stopové prvky jsou v koncentraci $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ každý prvek. Kondicionace: 10 ml etanolu, 10 ml deionizované vody o příslušném pH, 10 ml roztoku Zephyraminu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ o příslušném pH; Sorpce: $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a $100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ALS v 50 ml o příslušném pH; Eluce: 10 ml směsi etanol:aceton v poměru 1:1 v prostředí $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl.

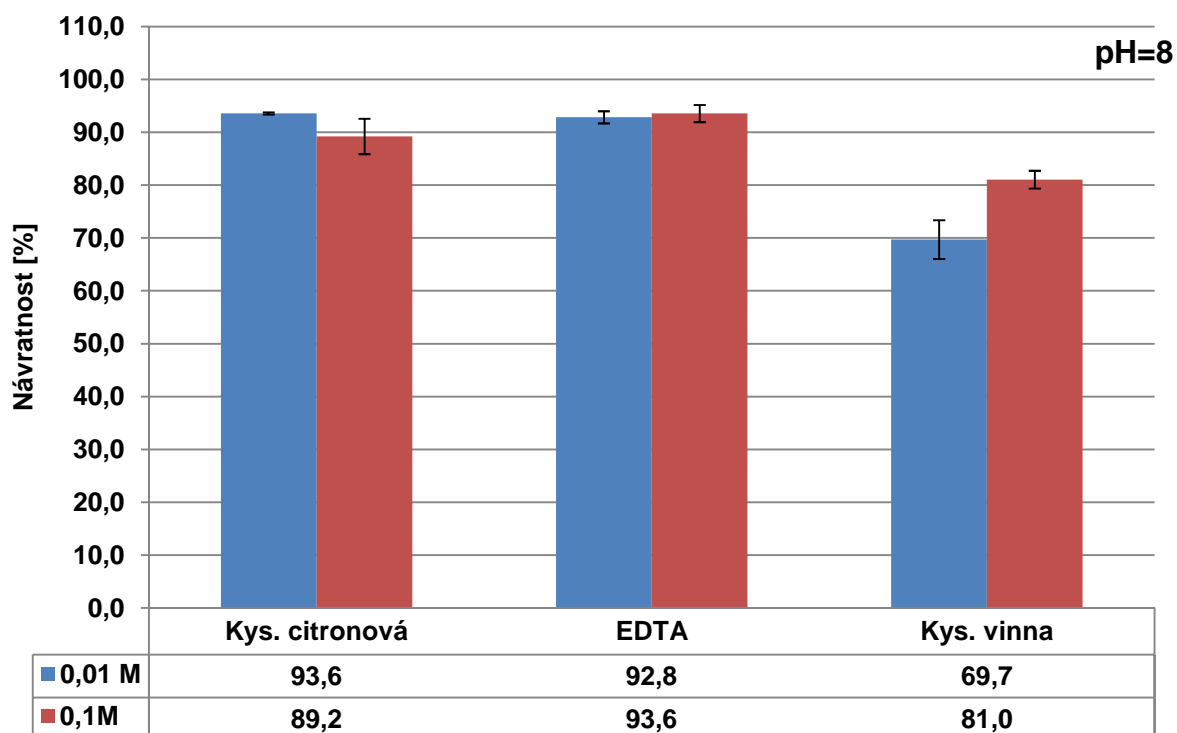
11.1.2 Vliv maskovacích činidel na účinnost sorpce

Před otestováním vlivu maskovacího činidla na odstranění interference matričních prvků musel být otestován samotný vliv těchto činidel na optimální postup sorpce uranu (VI). Byly vybrány tři maskovací činidla, kyselina citronová, kyselina etylendiamintetraoctová (EDTA) a kyselina vinná. Byly vždy použity dvě koncentrační hladiny, 0,01 a 0,1 mol·l⁻¹, opět při pH 6 a 8. Při pH 6, obr. č. 65, 0,01 mol·l⁻¹ kyselina citronová neovlivňuje sorpční proces a návratnost uranu (VI) v tomto případě dosahuje přibližně 91 %. Pro EDTA v obou testovaných koncentracích, za stejných podmínek, návratnost uranu byla 87-88 %. Při použití kyseliny vinné nedocházelo k výraznému snížení účinnosti sorpce, návratnost sorpce byla při použití 0,01 mol·l⁻¹ kyseliny vinné 79 % a 82 % pro koncentraci 0,1 mol·l⁻¹.



Obr. č. 65. Vliv maskovacích činidel na účinnost sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml etanolu, 10 ml deionizované vody pH 6, 10 ml roztoku Zephyraminu $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ pH 6; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ roztoku uranu (VI) a 100 µg·l⁻¹ ALS v 50 ml, pH 6; Eluce: 10 ml směsi etanol:aceton v poměru 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl.

Při pH 8, obr. č. 66, je možno pozorovat obdobný trend jako u systémů s pH 6, ale s dosažením vyšších výsledků návratnosti sorpce uranu (VI). V přítomnosti kyseliny citronové o koncentraci 0,01 mol·l⁻¹ byla návratnost uranu 94 % a 89 % s využitím vyšší koncentrace (0,1 mol·l⁻¹), také u EDTA došlo k nárůstu návratnosti uranu (VI), jak pro koncentraci 0,01 mol·l⁻¹ (93 %), tak i 0,1 mol·l⁻¹ (94 %). V roztocích s kyselinou vinnou došlo naopak ke snížení návratnosti uranu (VI) na 70 %, respektive 81 % u 0,1 mol·l⁻¹ koncentrace kyseliny vinné.



Obr. č. 66. Vliv maskovacích činidel na účinnosti sorpce uranu. Kondicionace: 10 ml etanolu, 10 ml deionizované vody pH 8, 10 ml roztoku Zephyraminu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pH 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) a $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ALS v 50 ml, pH 8; Eluce: 10 ml směsi etanol:aceton v poměru 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

11.2 Aplikace stanovení uranu na vybrané vzorky reálných vod

Pro studium sorpce uranu (VI) na reálné vody, byla využita předchozí sorpce uranu (VI) na sorbentu Silikagel-C18, pro čtyři reálné vzorky vod, které byly rozděleny do dvou kategorií. První kategorie obsahovala vodu odebranou z vysokohorského plesa, s předpokládaným velmi nízkým obsahem polutantů. Druhým typem je voda odebraná z brněnského vodovodního řadu. Do druhé kategorie spadají vzorky vod, které jsou odebrány z provozu, kde dochází k těžbě a zpracování uranových rud. Vybrány byly tři vzorky vod, jako první vzorek je voda pocházející z Cenomanské zvodně, tato důlní voda (o velmi nízkém pH) se čerpá na povrch a je používána pro těžbu uranu. Koncentrace uranu se ovšem pohybuje v desítkách $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($20,9 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, analýza byla provedena 7. 4. 2010 pracovníky Diamo Stráž pod Ralskem) a tudíž není nutná prekoncentrace, další vzorek podzemní vody pochází z ochranné, vodárensky významné Turonské zvodně, která se nachází nad Cenomanskou zvodní. U této vody je do budoucna předpoklad jejího využití jako zdroje pitné vody, a proto nesmí dojít k její kontaminaci uranem. V pořadí třetí je vzorek odebraný z řeky Ploučnice. Podrobný popis vzorků a odběru vzorků je v experimentální části této práce.

Z důvodu podrobnějšího pohledu na testované vody byly u nich stanoveny obsahy makroprvků (Na, Mg, Al, K, Ca a Fe). Analýza byla provedena pomocí přístroje ICP-MS, kalibrační řada byla připravena v rozmezí $10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ až $250 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ každého prvku, všechny vzorky vod byly okyseleny pomocí kyseliny dusičné na koncentraci 0,5 %. Každý vzorek byl připraven a analyzován čtyřikrát z důvodu jeho statistického zpracování. Výsledky koncentrace makroprvků ve vybraných vzorcích vod jsou obsaženy v tabulce č. 15.

Tabulka 15. Přehled obsahu matričních prvků (makrokrvků) v testovaných reálných vzorcích vod určených ICP-MS

voda	c _{Na} [mg·l ⁻¹]	c _{Mg} [mg·l ⁻¹]	c _{Al} [mg·l ⁻¹]	c _K [mg·l ⁻¹]	c _{Ca} [mg·l ⁻¹]	c _{Fe} [mg·l ⁻¹]
A	0,498±0,002	0,062±0,002	0,0127±0,002	0,191±0,001	0,603±0,011	0,001±0,001
B	2,671±0,022	3,581±0,021	0,0008±0,001	2,084±0,006	113,733±0,579	0,015±0,001
D	30,573±0,143	3,351±0,010	0,0048±0,001	11,310±0,104	199,133±1,668	0,026±0,002
E	41,723±0,180	14,467±0,071	0,0114±0,002	18,734±0,019	42,593±0,158	0,004±0,001

A-voda odebraná z vysokohorského plesa, B- vodovodní voda odebraná z brněnského řadu, C-vzorek vody odebraný z říčky Ploučnice, D-vzorek podzemní vody z Turonské zvodně.

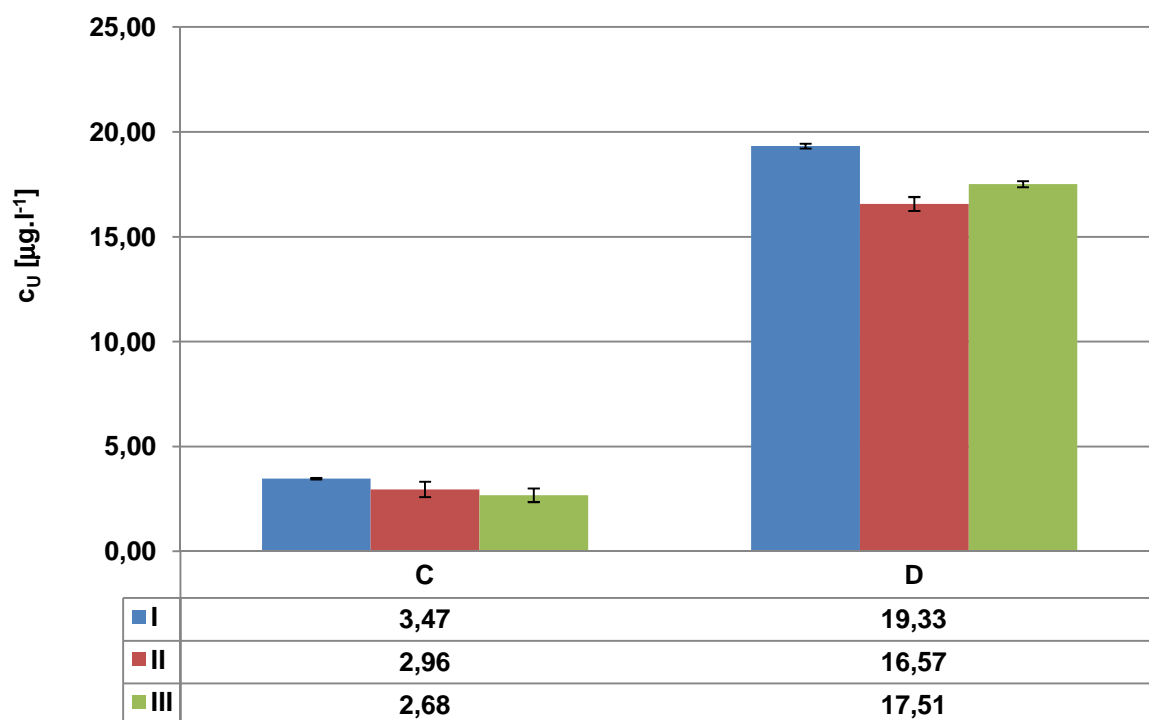
Pro shrnutí výsledků obsahu uranu ve sledovaných vzorcích byla využita tabulka č. 16 a obr. č. 67. Zde byla data rozdělena do tří kategorií, první označená I jsou hodnoty přímo změřené pomocí ICP-MS, tyto hodnoty se daly získat pouze u dvou typů vod, a to u vody odebrané z řeky Ploučnice a u vzorku odebraného z Turonské zvodně. U ostatních vzorků byl obsah uranu pod detekčním limitem metody. V druhé, označené II, jsou sumarizovány výsledky získané pomocí prekoncentrace, jejíž postup je popsán dále v tomto odstavci. Do třetí kategorie byla zařazena data získaná pomocí prekoncentrace za stejných podmínek jako předešlá, pouze s tím rozdílem, že došlo k přidání spiku 20 µg·l⁻¹ uranu (VI) do každého testovaného vzorku vody. Pro prekoncentrace byl využit sorbent Silikagel-C18, s postupem kondicionace: 10 ml etanolu, 10 ml deionizované vody upravené na pH 8, 10 ml roztoku tenzidu Zephyraminu o koncentraci 5·10⁻⁴ mol·l⁻¹, rovněž upraveného na pH 8. Pro samotnou sorpci byl k 50 ml vzorku vody přidán pětinasobný hmotnostní nadbytek ALS, v čistých roztocích dosahoval nejvyšší účinnost retence uranu (VI) 85-90 %. Vztažná hodnota pro obsah uranu (VI) byla 19,3 µg·l⁻¹, a proto byla použita koncentrace ALS 100 µg·l⁻¹. Eluce 10 ml směsi acetonu a etanolu v poměru 1:1 v přítomnosti 1 mol·l⁻¹ HCl. Pro stanovení pomocí ICP-MS bylo 10 ml eluátu odpařeno na teflonových miskách pod infračervenou lampou až na zbytkový objem asi 1 ml, který byl poté převeden do odměrné baňky a doplněn na objem 10 ml deionizovanou vodou. Každý vzorek byl připraven a analyzován čtyřikrát pro jeho statistické zpracování.

Je parné, že v případě vzorku vod A až D dochází k dobré shodě obou zvolených technik (bez přídatku standardu uranu (VI), tak s jeho přídatkem), po odečtení hodnoty 20 µg·l⁻¹ u hodnot ve sloupci III, získáváme analogické výsledky, jako jsou ve sloupci označeném II. Metoda přídatku standardního roztoku uranu (VI) byla použita převážně pro vzorky A a B, s nízkým obsahem uranu (VI).

Tabulka 16. Přehled obsahu uranu a jeho návratnosti v testovaných reálných vzorcích vod

voda	I [µg·l ⁻¹]	II [µg·l ⁻¹]	Návratnost [%]	III [µg·l ⁻¹]	Návratnost [%]
A	-	0,775±0,072	-	20,725±0,445	-
B	-	0,231±0,014	-	20,223±0,286	-
C	3,470±0,033	15,160±0,369	87,4±2,1	32,393±0,324	86,7±0,9
D	19,327±0,116	82,833±0,333	87,8±0,4	104,567±1,144	89,7±1,0

A-voda odebraná z vysokohorského plesa, B- vodovodní voda odebraná z brněnského řadu, C-vzorek vody odebraný z říčky Ploučnice, D-vzorek podzemní vody z Turonské zvodně. Jednotlivé kategorie I, II a III byly popsány v předešlém odstavci.



Obr. č. 67. Porovnání jednotlivých koncentrací uranu (VI) u vzorků vod C a D, a to pro I-přímou analýzu, II-prekoncentraci bez využití přídavku standardu a III-prekoncentrace s využitím přídavku standardu. Kondicionace: 10 ml etanolu pak 10 ml destilované vody upravené na příslušné pH 8, poté 10 ml roztoku Zephyraminu $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku uranu (VI) případně bez a $100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ALS v 50 ml vzorku vody pH 8; Eluce: 10 ml směsi etanolu a acetonu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

ZÁVĚR

Zaměření práce byl vývoj prekoncentračních technik pro uran s použitím modifikovaných sorbentů na bázi modifikovaných silikagelů a polymerních XAD Amberlitů, před finálním stanovením pomocí ICP-OES a ICP-MS. Uran je prvek, jehož koncentrační zastoupení v přírodních vodách je často pod detekčním limitem běžně dostupných analytických metod. Jediná metoda pro přímé stanovení uranu v některých typech vod je ICP-MS, použití této metody je ovšem limitováno vysokými pořizovacími a provozními náklady. Z těchto důvodů je vhodná kombinace prekoncentrace na sorbentech s použitím spektrofotometrie UV-VIS nebo ICP-OES. Uran se nejčastěji ve vodách vyskytuje ve formě kationtu (UO_2^{2+}), který je schopen vytvářet iontové asociáty a komplexy s vhodně zvolenými tenzidy nebo organickými činidly. Studium takto vzniklých iontových asociátů nebo komplexů na sorbentech bylo hlavním cílem této práce.

Vlastnímu studiu sorpce předcházela optimalizace metody stanovení uranu pomocí ICP-OES a ICP-MS. Kationtové tenzidy jako Septonex[®] nebo Zephyramin a organická činidla 4-(2-pyridylazo)resorcinol, Ammonium pyrrolidindithiokarbamidát, 8-hydroxychinolin-5-sulfonová kyselina a 1,2-dihydroxyantrachinonu-3-sulfonová kyselina výrazně ovlivňovala stanovení uranu pomocí ICP technik. Vliv organických činidel a tenzidů na ICP-OES byl eliminován vhodně zvoleným kalibračním systémem, kdy kalibrační roztoky obsahovaly stejné množství organických činidel a tenzidů jako analyzované vzorky. U metody ICP-MS bylo využito kompenzačních vlastností vhodně vybraného vnitřního standardu.

Optimální podmínky stanovení uranu pomocí ICP-OES respektovaly relativní intenzitu spektrální čáry a možné chemické a spektrální interference. Po vyčíslení detekčních limitů byla vybrána spektrální čára o vlnové délce 385,958 nm. Byly také optimalizovány provozní parametry přístroje jako je, příkon energie do plazmatu, průtok nosného plynu a rychlost čerpání roztoku do koncentrického zmlžovače. Optimalizace byla dále provedena se základními roztoky uranyl nitrátu v přítomnosti 0,5% HNO_3 s cílem dosáhnout maximálního poměru signál/pozadí a minimálního poměru signál/šum. Výkon generátoru s frekvencí 27,12 MHz byl nastaven na 1350 W a tlak argonu ve zmlžovači na 32 psi. Vzorek byl peristaltickou pumpou vháněn do zmlžovače rychlostí 1,85 ml·min⁻¹.

Při výběru vhodného izotopu uranu pro analýzu pomocí ICP-MS byl brán zřetel především na jeho přírodní zastoupení a na možné polynomické interference. Po zvážení těchto faktorů byl vybrán ²³⁸U. Základní provozní parametry byly nastaveny takto: příkon do plazmatu 1500 W a hloubka vzorkování 8 mm. Tří kanálovou peristaltickou pumpou byl roztok vzorku čerpán rychlostí 0,4 ml·min⁻¹. Koncentrický zmlžovač MicroMist[®] pracuje optimálně při průtoku kolem 1,1 l·min⁻¹, proto byl průtok argonu nastaven na 0,8 l·min⁻¹ s dodatečným průtokem argonu 0,25 l·min⁻¹. Teplota mlžné komory nastavena na 2 °C. Pro potlačení nestabilit měření byl použit vnitřní standard ²⁰⁹Bi (200 µg·l⁻¹), který se dávkoval do vzorku pomocí dalšího kanálu peristaltické pumpy a společně se vzorkem byl zmlžován.

Pro prekoncentraci uranu (VI) byly využity dva typy Amberlitů XAD 4 a Amberlit XAD 16. Komerčně zakoupený preparát Amberlit XAD byl sušen při 100°C (24 hod), následně pomlet a z pomletého sorbentu byla vybrána frakce 0,32-0,63 µm. U takto získaného sorbentu následovala 24 hodinová aktivace v metanolu. Aktivovaným sorbentem (200 mg) byly naplněny kolonky, které byly propláchnuty acetonem a deionizovanou vodou. Nejvhodnější

způsob kondicionace pro oba Amberlity XAD v kolonkách s obsahem 200 mg sorbentu před sorpcí bylo 10 ml deionizované vody, použité pH 8, pak 10 ml roztoku $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Septonexu®. Pro samotnou sorpci roztok uranu (VI) bylo optimální pH 8, s přidavkem 4-(2-pyridylazo)resorcinolu v pětinasobném hmotnostním nadbytku ke koncentraci uranu (VI) nebo ammonium pyrrolidindithiokarbamidátu v téže koncentraci. V takových podmínkách byla účinnost sorpce 101 % pro 4-(2-pyridylazo)resorcinol a 100 % pro ammonium pyrrolidindithiokarbamidát. V případě Amberlity XAD 16 bylo dosaženo kvantitativní sorpce (účinnost sorpce 101 %) ještě s použitím sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny v téže koncentraci. Po každém zachycení uranu (VI) na sorbentu následovalo propláchnutí kolonek deionizovanou vodou. Eluce byla kvantitativní 10 ml směsí acetonu s $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HNO}_3$ v poměru 1:1. Organické rozpouštědlo bylo před vlastním stanovením odstraněno odpařením.

Pro stanovení uranu (VI) ICP-MS byla studována sorpce a prekoncentrace na modifikovaných silikagelech (Silikagel-C18, Silikagel-C8 a Silikagel-Fenyl) o různém stupni hydrofóbnosti v přítomnosti organických činidel a kationového tenzidu. Nejvhodnější postup pro kondicionaci Silikagelů bylo promytí etanolem následovaným deionizovanou vodou upravené na použité pH 8, pak roztokem Zephyraminu o koncentraci $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ upraveným na stejné pH. U Silikagelu-C8 a Silikagelu-Fenyl přítomnost Zephyraminu v kondicionačním roztoku účinnost sorpce snižovala. Pro samotnou sorpci byl roztok uranu (VI) kombinován s organickými činidly (4-(2-pyridylazo)resorcinol, Ammonium pyrrolidindithiokarbamidát, 8-hydroxychinolin-5-sulfonová kyselina a 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonová kyselina) pro vytvoření stabilního komplexu, optimálně při pH 8. Pro Silikagel-C18 byla nejvhodnější 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonová kyselina v pětinasobku hmotnostní koncentrace uranu (VI). V takovém případě při pH 8 bylo dosaženo návratnosti sorpce 90 %. U sorbentu Silikagel-C8 byl vhodnější ammonium pyrrolidindithiokarbamidát, opět ve stejném nadbytku vůči uranu (VI). Účinnost sorpce byla 89 % při pH 8. Silikagel-Fenyl poskytoval nejvyšší účinnost sorpce uranu (VI) (86 %) s 8-hydroxychinolin-5-sulfonovou kyselinou. Objem roztoku pro sorpce uranu (VI) byl ve všech případech 50 ml. Efektivní eluční směs pro všechny tři modifikované silikagely byla směs acetonu a etanolu v poměru 1:1 v přítomnosti $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HCl}$. Organická rozpouštědla byla z eluátu odpařena. Nejlépe se však osvědčil sorbent Silikagel-C18 v přítomnosti Zephyraminu a 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny. V průběhu prekoncentračního procesu dochází nejen ke zakoncentrování sledovaných mikroelementů, ale také k separaci a eliminaci doprovodných iontů, resp. solí v matrici, které mohou rušit vlastní stanovení na ICP-OES a ICP-MS. Pro tento sorbent probíhala sorpce také v přítomnosti $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ mikroelementů (Be, V, Co, Ni, Y, Pb, Th, Cd) a K, Na, Ca, Mg, Al, Fe v definovaném nadbytku. Pozitivní účinnost vybraných organických činidel na sorpci uranu (VI) a jiných mikroprvků na sorbentech Amberlit XAD i Silikagelu lze vysvětlit tvorbou stabilních chelátů těchto činidel s uranem (VI) a jinými mikroelementy, které po adsorpci na povrchové oblasti sorbentu zvyšují hydrofóbní vlastnosti sorbentu v průběhu sorpce.

Z testovaných vod byla přímá analýza uranu provedena u vzorku vody z řeky Ploučnice a z Turonské zvodně s obsahem uranu $3,5$ a $19,3 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Ostatní studované vody s obsahem uranu $0,08 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ a $0,2 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (povrchová voda z plesa a voda z vodovodního řádu) vyžadovaly prekoncentraci uranu (VI) na sorbentu Silikagel-C18 v přítomnosti 1,2-dihydroxyantrachinon-

3-sulfonové kyseliny a Zephyraminu. Po odečtení hodnoty standardního přídávku (spiku) $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a přepočtu na účinnost sorpce získáváme retenci uranu (VI) $87 \% \pm 1 \%$ pro vodu odebranou z řeky Ploučnice a $90 \% \pm 1 \%$ u vody z Cenomanské zvodně. Což jsou téměř totožné výsledky, jako výsledky účinností sorpce bez použití metody přídávku standardu ($87 \% \pm 2 \%$ Ploučnice, $88 \% \pm 0,4 \%$ Cenomanská zvodně).

PŘEHLED LITERATURY

- [1] Fritz J. S.: *Analytical Solid-Phase Extraction*: WILEY-VCH, 1999. 209 s. ISBN 0-471-24667-0.
- [2] Camel V.: Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, **58**, 1177.
- [3] PrasadaRao T., Metilda P, MaryGladis J.: Preconcentration techniques for uranium (VI) and thorium(IV) prior to analytical determination-an overview. *Talanta*, 2006, **68**, 1047.
- [4] Phenomenex : *SPE Reference Manual and Users Guide*: Phenomenex, 2000. 62 s.
- [5] Dutta S., Das A. K.: Separation of selected 4f and 5f metals by solid phase extraction: A review. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2008, **85**, 9.
- [6] Poole C. F., Gunatilleka A. C., Sethuraman R.: Contributions of theory to method development in solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 2000, **885**, 17.
- [7] World Health Organization: *Guidelines for Drinking-water quality: WHO*, 2004. 515 s. ISBN 92 4 154638 7.
- [8] Kantipuly C., Katragadda S., Chow A., Gesser H. D.: Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals. *Talanta*, 1990, **37**, 491.
- [9] Torre M., Marina.: The state of the art of ligand-loaded complexing resin. Characteristics and applications, *Critical Reviews in analytical Chemistry*, 1994, **24**, 327 .
- [10] Carson M. C.: Ion-pair solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 2000, **885**, 343.
- [11] Aristidis N. Anthemidis A. N., Ioannou K-I. G.: Recent developments in homogeneous and dispersive liquid-liquid extraction for inorganic elements determination-review. *Talanta*, 2009, **80**, 413.
- [12] Takahashi A., Ueki Y., Igarashi S.: Homogeneous liquid-liquid extraction of uranium(VI) from acetate aqueous solution. *Analytica Chimica Acta* 1999, **387**, 71.
- [13] Ghiasvand A. R., Mohagheghzadeh E.: Homogenous Liquid-Liquid Extraction of Uranium (VI) Using Tri-*n*-octylphosphine Oxide. *Analytical Sciences*, 2004, **20**, 917.
- [14] Aguiar M. A. S., Marquez K. S. G., Gutz I. G. R.: Determination of traces of uranium in environmental samples using a flow injection system with amperometric catalytic detection. *Electroanalysis*, 2000, **12**, 742".
- [15] Pashalidis I., Tsertos H.: Radiometric determination of uranium in natural waters after enrichment and separation by cation-exchange and liquid-liquid extraction. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2004, **260**, 439.
- [16] Yonezawa C., Kurosawa T.: Determination of ultra trace amounts of uranium and thorium in reference materials of silicon dioxide and aluminium by radiochemical NAA. *Bunseki Kagaku*, 1996, **45**, 435.
- [17] Casoli A., Mangia A., Mori G., Predieri G.: Liquid-liquid extraction and determination of uranium(IV) with 2,6-diacetylpyridine bis(benzoylhydrazone). *Analytica Chimica Acta*, 1986, **186**, 283.
- [18] Barbano P. G., Rigali L.:Spectrophotometric determination of uranium in sea water after extraction with Aliquat-336. *Analytica chimica acta*, 1978, **96**, 199.
- [19] Grudpan K., Iaiwraungrath S., Sooksamiti P.: Flow-injection spectrophotometric determination of uranium with in-valve ion-exchange column preconcentration and separation. *Analyst*, 1995, **120**, 2107.

- [20] Wasek M., Kulisa K., Dybczynski R.: A method for the determination of lanthanides in environmental and geological materials by neutron activation analysis after ion exchange preconcentration. *Chemia Analityczna*, 1996, **41**, 647.
- [21] Pérez-Pavón J. L., Pinto C. G., García E.R., Cordero B. M.: Flow-injection determination of thorium and uranium after on-line ion-exchange preconcentration on Dowex 50-X8. *Analytica chimica acta*, 1992, **264**, 291.
- [22] Sue Y. Bae S. Y., Southard G. L., Murray G. M.: Molecularly imprinted ion exchange resin for purification, preconcentration and determination of UO_2^{2+} by spectrophotometry and plasma spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 1999, **397**, 173.
- [23] Dietz M. L., Horwitz E. P., Sajdak L. R., Chiarizia R.: An improved extraction chromatographic resin for the separation of uranium from acidic nitrate media. *Talanta*, 2001, **54**, 1173.
- [24] Zheng J., Yamada M.: Determination of U isotope ratios in sediments using ICP-QMS after sample cleanup with anion-exchange and extraction chromatography. *Talanta*, 2006, **68**, 932.
- [25] Rožmarič M., Ivšić A. G., Graheka Ž.: Determination of uranium and thorium in complex samples using chromatographic separation, ICP-MS and spectrophotometric detection. *Talanta*, 2009, **80**, 352.
- [26] Lee M. H., Lee C. W.: Radiochemical analysis of uranium isotopes in soil and sediment samples with extraction chromatography *Talanta*, 2001, **54**, 181.
- [27] Strelow F.W.E, Van Zyl C.R.: The separation of uranium from other elements by ion exchange chromatography. *Journal of the South African Chemical Institute*, 1967, 1.
- [28] Khalifa M. E.: Selective separation of uranium using alizarin red S (ARS)-modified anion-exchange resin or by flotation of U-ARS chelate. *Separation Science and Technology*, 1998, **33**, 2123.
- [29] Hosseini M. S., Raissi H., Yavari H. R.: Synergistic flotation of U(VI)–alizarin complex with some diamines followed by spectrophotometric determination of U(VI) using 4,4-diaminophenylmethane. *Analytica Chimica Acta*, 2006, **559**, 181.
- [30] Pournaghi-Azar M. H., Zargharian R.: Adsorptive pulse polarographic determination of uranium(VI) oxinate in chloroform and its use for the analysis of uranium mineral ores. *Analytica Chimica Acta*, 1996, **328**, 33.
- [31] Wang J., Setiadji R.: Selective determination of trace uranium by stripping voltammetry following adsorptive accumulation of the uranium-cupferron complex. *Analytica Chimica Acta*, 1992, **254**, 205.
- [32] Korolczuk M., Tyszczyk K., Grabarczyk M.: Determination of uranium by adsorptive stripping voltammetry at a lead film electrode. *Talanta*, 2007, **72**, 957.
- [33] Farghaly O. A., Ghandour M. A., Cathodic adsorptive stripping voltammetric determination of uranium with potassium hydrogen phthalate. *Talanta*, 1999, **49**, 31.
- [34] Guéguen C., Dominik J., Perret D.: Use of chelating resins and inductively coupled plasma mass spectrometry for simultaneous determination of trace and in small volumes of saline water samples. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2001, **370**, 909.
- [35] Zhu Y., Itoh A., Fujimori E., Umemura T., Haraguchi H.: Multielement determination of trace metals in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after tandem preconcentration using a chelating resin. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2005, **78**, 659.

- [36] Abollino O., Aceto M., Bruzzoniti M. C., Mentasti E., Sarzanini C.: Speciation of copper and manganese in milk by solid-phase extraction/ inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 1998, **375**, 299.
- [37] Product Information-Amberlite™ XAD4. Rohm and Haas (USA): Rohm and Haas, 2001.
- [38] Product Information-Amberlite XAD Polymeric Resins. Sigma (USA): Sigma, 1998.
- [39] Kumar M., Rathore D. P. S., Singh A. K.: Pyrogallol Immobilized Amberlite XAD-2: A Newly Designed Collector for Enrichment of Metal Ions Prior to their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Mikrochimica Acta*, 2001, **137**, 127.
- [40] Karve M., Rajgor R. V.: Amberlite XAD-2 impregnated organophosphinic acid extractant for separation of uranium(VI) from rare earth elements. *Desalination*, 2008, **232**, 191.
- [41] Metilda P., Sanghamitra K., Gladis J. M., Naidu G. R. K., Raoa T.: Amberlite XAD-4 functionalized with succinic acid for the solid phase extractive preconcentration and separation of uranium (VI). *Talanta*, 2005, **65**, 192.
- [42] Gladis J. M., Rao T. P.: Quinoline-8-ol-immobilized Amberlite XAD-4: Synthesis, characterization and uranyl ion uptake properties suitable for analytical applications *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, **373**, 867.
- [43] Singh B. N., Maiti B.: Separation and preconcentration of U(VI) on XAD-4 modified with 8-hydroxy quinoline. *Talanta*, 2006, **69**, 393.
- [44] Dev K., Pathak R., Rao G. N.: Sorption behaviour of lanthanum(III), neodymium(III), terbium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on Amberlite XAD-4 resin functionalized with bicine ligands. *Talanta*, 1999, **48**, 579.
- [45] Demirel N., Merdivan M., Pirinccioglu N., Hamamci C.: Thorium(IV) and uranium(VI) sorption studies on octacarboxymethyl-C-methylcalix[4]resorcinarene impregnated on a polymeric support. *Analytica Chimica Acta*, 2003, **485**, 213.
- [46] Jain V. K., Handa A., Sait S.S., Shrivastav P., Agrawal Y. K.: Pre-concentration, separation and trace determination of lanthanum(III), cerium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on polymer supported o-vanillinsemicarbazone. *Analytica Chimica Acta*, 2001, **429**, 237.
- [47] Kara D., Fisherb A., Hill S. J.: Preconcentration and determination of trace elements with 2,6-diacetylpyridine functionalized Amberlite XAD-4 by flow injection and atomic spectroscopy. *Analyst*, 2005, **130**, 1518.
- [48] Seyhan S., Merdivan M., Demirel N.: Use of o-phenylene dioxydiacetic acid impregnated in Amberlite XAD resin for separation and preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV) *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152**, 79.
- [49] Maheswari M. A., Subramanian M. S.: Polymer based ion-sensor for the selective recognition of UO_2^{2+} and Th^{4+} ions. *Reactive & Functional Polymers*, 2006, **66**, 1452.
- [50] Prabhakaran D., Subramanian M. S.: Selective extraction of U(VI), Th(IV), and La(III) from acidic matrix solutions and environmental samples using chemically modified Amberlite XAD-16 resin. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, **379**, 519.
- [51] Merdivan M., Duz M. Z., Hamamci C.: Sorption behaviour of uranium(VI) with N,N-dibutyl-N-benzoylthiourea Impregnated in Amberlite XAD-16. *Talanta*, 2001, **55**, 639.
- [52] Lemos V.A., Santos M. S., Santos E. S., Santos M. J. S., dos Santos W. N. L., Souza A. S., de Jesus D. S., das Virgens C. F., Carvalho M. S., Oleszczuk N., Vale M. G. R., Welz B., Ferreira S. L. C.: Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration — A review. *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, **62**, 4.
- [53] Katragadda S., Gesser H. D., Chow A.: Extraction of uranium from aqueous solution by phosphonic acid-imbedded polyurethane foam. *Talanta*, 1997, **44**, 1865.

- [54] Carvalho M. S., de Lourdes M., Domingues F., Mantovano J. L., Filho E. Q. S.: Uranium determination at ppb levels by X-ray fluorescence after its preconcentration on polyurethane foam. *Spectrochimica Acta Part B*, 1998, **53**, 1945.
- [55] Katragadda S., Gesser H. D., Chow A.: Evaluation of a B-diketone-imbedded polyurethane foam. *Talanta*, 1995, **42**, 725.
- [56] Huck C. W., Bonn G. K.: Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 2000, **885**, 51.
- [57] Masqué N., Marcé R. M., Borrull F.: New polymeric and other type of sorbents for solid-phase extraction of polar organic micropollutants from environmental water. *Trends in Analytical Chemistry*, 1998, **17**, 384.
- [58] Pancras J. P., Puri B. K.: Ammonium Tetraphenylborate-Naphthalene Adsorbent for the Preconcentration and Trace Determination of Uranium in Standard Alloys and Synthetic Samples Using 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol by Fourth-Derivative Spectrophotometry *Mikrochimica Acta*, 1999, **130**, 203.
- [59] Merdivan M., Buchmeiser M. R., Bonn G.: Phosphonate-based resins for the selective enrichment of uranium(VI). *Analytica Chimica Acta*, 1999, **402**, 91.
- [60] Lee C. H., Suh M. Y., Kim J. S., Kim D. Y., Kim W. H., Eom T. Y.: Separation and preconcentration of uranium from geological materials with chelating resin containing 4-(2-thiazolylazo)resorcinol functional Group. *Analytica Chimica Acta*, 1999, **382**, 199.
- [61] Raju C. S. K., Subramanian M. S.: Selective Preconcentration of U(VI) and Th(IV) in Trace and Macroscopic Levels Using Malonamide Grafted Polymer from Acidic Matrices *Microchim Acta*, 2005, **150**, 297.
- [62] Jain V. K., Pandya R. A., Pillai S. G., Shrivastava P. S.: Simultaneous preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV) from aqueous solutions using a chelating calix[4]arene anchored chloromethylated polystyrene solid phase. *Talanta*, 2006, **70**, 257.
- [63] Praveen R. S., Metilda P., Daniel S., Rao T. P.: Solid phase extractive preconcentration of uranium(VI) using quinoline-8-ol anchored chloromethylated polymeric resin *Talanta*, 2005, **67**, 960.
- [64] Oshita K., Oshima M., Gao Y., Lee K.-H., Motomizu S.: Synthesis of novel chitosan resin derivatized with serine moiety for the column collection/concentration of uranium and the determination of uranium by ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, 2003, **480**, 239.
- [65] Rao T. P., Kala R., Daniel S.: Metal ion-imprinted polymers-Novel materials for selective recognition of inorganics. *Analytica Chimica Acta*, 2006, **578**, 105.
- [66] Rao T. P., Daniel S., Gladis J. M., Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction (IIP-SPE). *Trends in Analytical Chemistry*, 2004, **23**, 28.
- [67] Ahmadi S. J., Noori-Kalkhoranb O., Shirvani-Arnia S.: Synthesis and characterization of new ion-imprinted polymer for separation and preconcentration of uranyl (UO_2^{2+}) ions. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **175**, 193.
- [68] Metilda P., Gladis J. M., Rao T. R.: Influence of binary/ternary complex of imprint ion on the preconcentration of uranium(VI) using ion imprinted polymer materials. *Analytica Chimica Acta*, 2004, **512**, 63.
- [69] Metilda P., Gladis J. M., Venkateswaran G., Rao T. P.: Investigation of the role of chelating ligand in the synthesis of ion-imprinted polymeric resins on the selective enrichment of uranium(VI). *Analytica Chimica Acta*, 2007, **587**, 263.

- [70] Singh D. K., Mishra S.: Synthesis and characterization of UO_2^{2+} -ion imprinted polymer for selective extraction of UO_2^{2+} . *Analytica Chimica Acta*, 2009, **644**, 42.
- [71] Sadeghi S., Mofrad A. A.: Synthesis of a new ion imprinted polymer material for separation and preconcentration of traces of uranyl ions. *Reactive & Functional Polymers*, 2007, **67**, 966.
- [72] Mahmoud M. E., Osman M. M., Amer M. E.: Selective pre-concentration and solid phase extraction of mercury(II) from natural water by silica gel-loaded dithizone phases, *Analytica Chimica Acta*, 2000, **415**, 33.
- [73] Abou-El-Sherbini K. S., Kenawy I. M. M., Hamed M. A., Issa R. M., Elmorsi R.: Separation and preconcentration in a batch mode of Cd(II), Cr(III, VI), Cu(II), Mn(II,VII) and Pb(II) by solid-phase extraction by using of silica modified with *N*-propylsalicylaldimine, *Talanta*, 2002, **58**, 289.
- [74] Meyer V. R.: *Practical high performance liquid chromatography*, WILEY-VCH, 2004. 109-110 s. ISBN 0-470-09378-1.
- [75] Pištělka M., Havel J.: Fluorimetric determinativ of uranium after the separation on silica gel column. *Scripta. Fac. Sci. Nat. Univ. Purk. Brun.* 1982, **12**, 265.
- [76] Havel J., Vrchlabský M., Kohn Z.: Fluorimetric determinativ of uranium(VI) in waters by flow-injection analysis after preconcentration on a silica gel microcolumn. *Talanta*, 1992, **39**, 795.
- [77] de Pablo J., Duro L., Giménez J., Havel J., Torrero M. E., Casas I.: Fluorimetric determinativ of traces of uranium(VI) in fines and iron(III) oxides using separation on an activated silica gel column. *Analytica Chimica Acta*, 1992, **264**, 115.
- [78] Yousefia S. R., Ahmadib S. J., Shemirania F., Jamalic M. R., Salavati-Niasari M.: Simultaneous extraction and preconcentration of uranium and thorium in aqueous samples by new modified mesoporous silica prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination. *Talanta*, 2009, **80**, 212.
- [79] Jamali M. R., Assadi Y., Shemirani F., Hosseini M. R. M., Kozani R. R., Masteri-Farahani M., Salavati-Niasari M.: Synthesis of salicylaldehyde-modified mesoporous silica and its application as a new sorbent for separation, preconcentration and determination of uranium by inductively coupled plasma atomic emission spektrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2006, **579**, 68.
- [80] Sadeghi S., Sheikhzadeh E.: Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163**, 861.
- [81] Krishna P. G., Gladis J. M., Rao K. S., Rao T. P., Naidu G. R. K.: Synthesis of xanthate functionalized silica gel and its application for the preconcentration and separation of uranium(VI) from inorganic components. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2005, **266**, 251.
- [82] Dojozan Dj., Pournaghi-Azar M. H., Toutounchi-Asr J.: Preconcentration of trace uranium from seawater with solid phase extraction followed by differential pulse polarographic determination in chloroform eluate. *Talanta*, 1998, **46**, 123.
- [83] Sadeghi S., Mohammadzadeh D., Yamini Y.: Solid-phase extraction–spectrophotometric determination of uranium(VI) in natural waters. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, **375**, 698.

- [84] Zhao Y., Liu CH., Feng M., Chen Z., Li S., Tian G., Wang L., Huang J., Li S.: Solid phase extraction of uranium(VI) onto benzoylthiourea-anchored activated carbon. Article in Press, Available only online.
- [85] Starvin A. M., Rao T. P.: Solid phase extractive preconcentration of uranium(VI) onto diarylazobisphenol modified activated carbon. *Talanta*, 2004, **63**, 225.
- [86] Aydin F. A., Soylak M.: Solid phase extraction and preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV) on Duolite XAD761 prior to their inductively coupled plasma mass spectrometric determination. *Talanta*, 2007, **72**, 187.
- [87] Alder J. F., Das B.C.: Indirect determination of uranium by atomic-absorption spectrophotometry using an air-acetylene flame. *Analyst*, 1977, **102**, 564
- [88] Goleb N.: Uranium Isotope Investigations by Atomic Absorption. *Analnalytical chemistry*, 1963, **35**, 1978.
- [89] Margaret J. M.: The determination of uranium by atomic-absorption spectrophotometry. *Analyst*, 1971, **96**, 843.
- [90] Welz B., Sperling M.: *Atomic Absorption Spectrometry*, WILEY-VCH, New York, 1999, 965 s. ISBN 3-527-28571-7.
- [91] Goltz D.M., Grégoire D.C., Byrne J.P., Chakrabarti C.L.: Vaporization and atomization of uranium in a graphite tube electrothermal vaporizer: a mechanistic study using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1995, **50**, 803.
- [92] Norval E.: Pyrolytic carbon coating method for contoured graphite tubes and their use in furnace atomic absorption spectrometric determination of boron and uranium. *Analytica Chimica Acta*, 1986, **181**, 169.
- [93] Kirkbright G.F., Li-Xing Z.: Volatilisation of some elements from a graphite rod direct sample insertion device into an inductively coupled argon plasma for optical emission spectrometry. *Analyst*, 1982, **107**, 617.
- [94] Pozebon D., Dressler V.L., Curtius A.J.: Determination of Mo, U and B in waters by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 1998, **47**, 849.
- [95] Grinberg P., Willie S., Sturgeon R.E.: Determination of U, Th and Pu in natural waters, biological materials and clinical samples by ETV-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2005, **20**, 717.
- [96] Ediger R.D., Beres S.A.: The role of chemical modifiers in analyte transport loss interferences with electrothermal vaporization ICP-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1992, **47**, 907.
- [97] Goyal N., Purohit P.J., Page A.G.: On atomization of uranium in plutonium matrix using ETA-AAS. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1998, **361**, 429.
- [98] Kamata E., Nakashima R., Furukawa M.: Determination of trace amounts of thorium and uranium in coal ash by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after extraction with 2-thenoyltrifluoroacetone and back-extraction with dilute nitric acid. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1987, **2**, 321.
- [99] Bahramifar N., Yamini Y.: On-line preconcentration of some rare earth elements in water samples using C₁₈-cartridge modified with 1-(2-pyridylazo) 2-naphtol (PAN) prior to simultaneous determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). *Analytica Chimica Acta*, 2005, **540**, 325.

- [100] Scott R.H., Strasheim A., Kokot M.L.: The determination of uranium in rocks by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 1976, **82**, 67.
- [101] Fujino O., Umetani S., Ueno E., Shigeta K., Matsuda T.: Determination of uranium and thorium in apatite minerals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with solvent extraction separation into diisobutyl ketone. *Analytica Chimica Acta*, 2000, **420**, 65.
- [102] Fujino O., Umetani S., Matsui M.: Determination of uranium in apatite minerals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after solvent extraction and separation with 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone into diisobutyl ketone. *Analytica Chimica Acta*, 1994, **296**, 63.
- [103] Trevizan L.C., Nóbrega J. A.: Inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axially viewed configuration: an overview of applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2007, **18**, 678.
- [104] Zaror O.A., Juarez R.S., Zeiller E., Zeisler R.: A separation method to overcome the interference of calcium on the uranium determination by ICP-ES. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1996, **355**, 694.
- [105] Torgov V.G., Demidova M.G., Saprykin A.I., Nikolaeva I.V., Us T.V., et al.: Extraction preconcentration of uranium and thorium traces in the analysis of bottom sediments by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 2002, **57**, 303.
- [106] Todolí J.L., Mermet J.M.: Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1999, **54**, 895.
- [107] Brenner I.B., Zander A.T.: Axially and radially viewed inductively coupled plasmas - a critical review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2000, **55**, 1195.
- [108] Truscott J.B., Bromley L., Jones P., Evans E.H., Turner J., Fairman B.: Determination of natural uranium and thorium in environmental samples by ETV-ICP-MS after matrix removal by on-line solid phase extraction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, **14**, 627.
- [109] Tagami K., Uchida S.: Use of TEVA resin for the determination of U isotopes in water samples by Q-ICP-MS. *Applied Radiation and Isotopes*, 2004, **61**, 255.
- [110] Tagami K., Uchida S.: Rapid uranium preconcentration and separation method from fresh water samples for total U and $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratio measurements by ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, 2007, **592**, 101.
- [111] Schramel P., Wendler I., Roth P., Werner E.: Method for the determination of thorium and uranium in urine by ICP-MS. *Microchimica Acta*, 1997, **126**, 263.
- [112] Benkhedda K., Epov V.N., Evans R.D.: Flow-injection technique for determination of uranium and thorium isotopes in urine by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, **381**, 1596.
- [113] Uchida S., García-Tenorio R., Tagami K., García-León M.: Determination of U isotopic ratios in environmental samples by ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, **15**, 889.
- [114] Unsworth E.R., Cook J.M., Hill S.J.: Determination of uranium and thorium in natural waters with a high matrix concentration using solid-phase extraction inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2001, **442**, 141.
- [115] Sabarudin A., Oshima M., Takayanagi T., Hakim L., Oshita K., Gao Y.H., Motomizu S.: Functionalization of chitosan with 3,4-dihydroxybenzoic acid for the adsorption/collection of

uranium in water samples and its determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2007, **581**, 214.

[116] Oshita K., Oshima M., Gao Y., Lee K.H., Motomizu S.: Synthesis of novel chitosan resin derivatized with serine moiety for the column collection/concentration of uranium and the determination of uranium by ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, 2003, **480**, 239.

[117] IUPAC, *Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry*, Analytical Chemistry, **52**, 2242.

[118] Gary L. Long, J.D. Winefordner: *The limit of detection is the lowest concentration level that can be determined to be statistically different from an analytical blank significant problems have been encountered in expressing these values because of the various approaches to the term statistically different*, Analytical Chemistry, 1983, **55**, 713A.

[119] Graham: *Data Analysis for The Chemical Sciences*. VCH PUBL. INC, New York, 1993

[120] ČSN ISO 8466: Kalibrace a hodnocení analytických metod a určení jejich charakteristik, Český normalizační institut 1993, Ev. č. # 01 75 7031.

[121] Miller J. N., Miller J. C.: *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Pearson Education Limited, 268 s., 2005, ISBN 0-13-129192-0.

[122] Křest'an V. a kol.: *Analýza skelných materiálů a surovin pro jejich výrobu*, Práh, 559 s., 2001, ISBN 80-7252-057-1

[123] P. Pitter: *Hydrochemie*, VŠCHT, 568 s., 1999, ISBN 80-03-00525-6.

PŘÍLOHY

12 Příloha 1: SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

8-HQS	8-hydroxychinolin-5-sulfonová kyselina
ALS	Sodná sůl 1,2-Dihydroxyantrachinonu-3-sulfonové kyseliny
APDC	Pyrrolidindithioát amonný
Brij 35	Polyoxyethylen-23-dodecyletheru
EDTA	Kyselina ethylendiamintetraoctová
ET-AAS	Elektrotermická atomová absorpční spektrometrie
FAAS	Plamenová atomová absorpční spektrometrie
CHS	Chromazurol S
ICP-AES	Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
KG	Kyselina gallová
LLE	Extrakce v systému kapalina-kapalina
PAR	4-(2-pyridylazo)resorcinol
PUF	Polyuretanové pěny
SPE	solid phase extraction
Sptonex	ethoxycarbonylpentadecyltrimethylamonium bromid
VP	Pyrokatechinová violet
XAD 4	Amberlit XAD 4
XAD 16	Amberlit XAD 16
Zephyramin	benzyldimethyltetradecylamonium chlorid

13 Příloha 2: SEZBNAM PUBLIKAČNÍ ČINNOSTI

Publikace:

URBÁNKOVÁ, K.; MOOS, M.; MACHÁT, J.; SOMMER, L.;. Simultaneous Determination of Inorganic Arsenic, Antimony, Selenium and Tellurium by ICP-MS in Environmental Waters Using SPE Preconcentration on Modified Silica. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v tisku.

URBÁNKOVÁ, K.; SOMMER, L.; MOOS, M. Separation and preconcentration of arsenic, antimony, selenium and tellurium on modified silicagels for their determination by ICP- AES. *Chemické listy*, 2008, roč. 102, č. 15, s. 497-498. ISSN: 1213- 7103.

2008. MOOS, M.; SOMMER, L.; URBÁNKOVÁ, K. Determination of Uranium by ICP-AES in the Absence and Presence of Preconcentration on Macroporous Sorbents. *Chemické listy (S)*, 2008, roč. 102, č. 15, s. 432-434. ISSN: 1803-2389.

MOOS, M.; SOMMER, L. Spectrophotometric Microdetermination of Phosphate Based on the Ion Association Complex with Rhodamine B in Water. *Chemické listy (S)*, 2008, roč. 102, č. 15, s. 430-431. ISSN: 1803-2389.

Prezentace a prezentace ve formě posteru:

MOOS, M.; SOMMER, L.; URBÁNKOVÁ, K. *Determination of uranium by ICP-AES using preconcentration on macroporous sorbents modified with surfactant and organic reagents.* International Symposium on Environmental Analytical Chemistry (ISEAC) 35, Gdaňsk, 2008.

URBÁNKOVÁ, K.; SOMMER, L.; MOOS, M. *Solid phase extraction of arsenic, antimony, selenium and tellurium on silica-based anionic exchanger for their determination by inductively coupled plasma emission spectrometry.* International Symposium on Environmental Analytical Chemistry (ISEAC) 35, Gdaňsk, 2008.

MOOS, M.; SOMMER, L. *Mikrostanovení fosforečnanů na bázi iontových asociátů s bazickými barvivy ve vodách* 2007. Anorganická analýza v životním prostředí, Komorní Lhotka, 2007.

14 Příloha 3: Životopis

Martin Moos

Pražského povstání 1995, Benešov 256 01

Telefon: +420605738982

E-mail: martin.moos@email.cz

Datum narození: 4. 8. 1983

Vzdělání

Doktorský studijní program [PhD.] 2007 – dosud (státní závěrečná zkouška únor 2010, předpokládaný termín ukončení leden 2011)

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí

Závěrečná práce zpracována na téma: Prekoncentrační techniky pro stanovení uranu s využitím modifikovaných sorbentů

Magisterský studijní program [Ing.] 2002 – 2007

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí

Závěrečná práce zpracována na téma: Prekoncentrační techniky pro stanovení uranu s využitím modifikovaných sorbentů.

Zkušenosti

Zkušenosti mimo Vysoké učení technické v Brně

Marshal a Junior Invigilator (2004 – 2007)

Organizace zkoušek, dozor při písemných zkouškách.

British Council Czech Republic (Solniční 12, 602 00 Brno)

Strojník vodohospodářských zařízení (Srpen – Září 2006)

Obsluha a údržba vodohospodářských zařízení.

Odborná praxe na Čistírna odpadních vod (Červenec – Srpen 2005)

Seznámení s provozem čistírny odpadních vod, obsluha vodohospodářských zařízení.

Vodohospodářská společnost Benešov, s.r.o. (Černoletská 1600, 256 01 Benešov)

Zkušenosti v rámci Vysokého učení technického v Brně

Člen Akademického senátu VUT Brno (Říjen 2008 – dosud)

V rámci akademického senátu:

Člen ekonomické komise (Říjen 2008 – dosud)

Člen komise pro tvůrčí rozvoj (2009 – dosud)

Člen poradního sboru Rektora - Dozorčí rada Kolejí a menz VUT Brno

(Listopad 2008 – Březen 2010)

Vysoké učení technické v Brně (Antonínská 548/1, 601 90 Brno)

Člen organizačního výboru 4th meeting on Chemistry and Life

Organizace mezinárodní vědecké konference pořádané na Fakultě chemické VUT v Brně 9 – 11. 9. 2008.

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická (Purkyňova 464/118, 612 00 Brno)

Studijní aktivity

Granty

Spoluautor a spoluřešitel projektu: Ekotoxikologické hodnocení a chemická charakteristika vzorků vod po těžbě a zpracování uranu. Podaný do Fondu rozvoje vysokých škol (FRVŠ) v celkové výši 157 000 Kč přijatého v roce 2009.

Spoluautor projektu: Environmentální a toxikologické vzdělávání pro pedagogické pracovníky. Podaný k Jihomoravskému kraji v rámci Operačního programu Vzdělávání pro konkurenceschopnost v celkové výši 1 635 104 Kč přijatého v roce 2009.

Znalosti

Jazykové znalosti:

Čeština - mateřský jazyk

Angličtina - aktivní

Počítačové znalosti

Uživatelská znalost kancelářského balíku Microsoft Office:

Microsoft Word, Microsoft Excel, Microsoft Powerpoint - pokročilý

Další dovednosti:

Řidičský průkaz sk. B